

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Encyklopaedie der Naturwissenschaften

Wärme

Winkelmann, Adolph August

1896

Die kinetische Theorie der Gase

3) Theorie der Dampfmaschinen, der Kältemaschinen der Gasmotoren.

Für die Theorie der ersten beiden Maschinen erschien das vorzügliche Werk von ZEUNER, Technische Thermodynamik Bd. II, 3. Aufl. Leipzig 1891. Ueber die Theorie der Gasmotoren s. das Werk von SCHÖTTLER über Gasmotoren.

4) Meteorologische Erscheinungen.

W. SIEMENS, WIED. Ann. 28, pag. 263. 1886.

W. v. BEZOLD, Berl. Akadber. 1888, pag. 485 u. 1183.

5) Capillarität.

Die Capillaritätserscheinungen auf Grund der beiden Hauptsätze sind behandelt von GIBBS, Thermodynamische Studien, pag. 258.

VAN DER WAALS, OSTW. Zeitschr. 13, pag. 657. 1894.

DUHEM, Compt. rend. 102, pag. 1548. 1886.

Einzelne Probleme, s.

R. v. HELMHOLTZ, WIED. Ann. 27, pag. 508. 1886.

WARBURG, WIED. Ann. 28, pag. 394. 1886.

STEFAN, WIED. Ann. 29, pag. 655. 1886.

V. v. LANG, Wien. Ber. 99, II a, pag. 809. 1891.

6) Hygroskopische Erscheinungen.

DUHEM, Journ. de phys. (2) 5, pag. 103. 1881.

7) Katalytische Erscheinungen.

TOMMASI, Rend. Lomb. (2) 11 fasc. 3. 1878.

8) Theorie der Kryohydrate.

PARKER, Phil. mag. (5) 25, pag. 406. 1888.

9) Thermodynamik des Turmalins und der Muskelcontraction.

RIECKE, WIED. Ann. 49, pag. 430. 1890.

10) Endothermische Reactionen.

PELLAT, Compt. rend. 107, pag. 34. 1888.

11) Elastische Körper.

PLANCK, München, ACKERMANN 1881.

12) Permanente Deformationen.

BRILLOUIN, Journ. de phys. (2) 7, pag. 148. 1888; Compt. rend. 106, pag. 416. 482. 537. 589. 1888.

13) Gesetz von DULONG und PETIT über Atomwärme.

MOUTIER, Bull. Soc. Philomath (7) 1, pag. 3. 1877.

WILLOTTE, Compt. rend. 89, pag. 540. 564. 1879.

GRAETZ.

Die kinetische Theorie der Gase.

Einleitung.

Stellt man sich, wie es die moderne Theorie thut, die Wärme als eine Art der Bewegung der kleinsten Körpertheilchen vor, so hat man sich unter der Wärmemenge, die in einem Körper enthalten ist, einen entsprechenden Betrag von kinetischer Energie zu denken, welchen die kleinsten Theilchen des Körpers besitzen. Diese Energiemenge ist durch die Bewegungsform der kleinsten Theilchen bedingt. Zwar liegen bereits für die verschiedenen Aggregatzustände entsprechende Anschauungen über diese Bewegungsform vor, aber einer erweiterten und vertieften Bearbeitung hat sich vorläufig nur der gasförmige, zum Theil der flüssige Zustand zu erfreuen.

Diese Art, die Gase zu betrachten, nennt man, entsprechend den einleitenden Ausführungen, die »mechanische« oder »dynamische«, gewöhnlich aber die »kinetische« Theorie der Gase.

Als bedeutendsten Begründer derselben können wir mit Recht R. CLAUDIUS ansehen, welcher in seiner Abhandlung »Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen«¹⁾, die wichtigsten Erscheinungen, die wir am gasförmigen Zustand wahrnehmen, erklärt und zum Theil schon mathematisch behandelt.

Kurz zuvor, im Jahre 1856, veröffentlichte A. KRÖNIG die »Grundzüge einer Theorie der Gase«²⁾. Wenn auch mit zum Theil fehlerhafter mathematischer Behandlung, sind in dieser Schrift doch die wichtigsten Eigenschaften der Gase genügend erklärt.

Beide Forscher entwickelten ihre im Wesentlichen übereinstimmenden Theorien ohne Kenntniss der vorhergegangenen einschlägigen Arbeiten, die mit Unrecht vollständig in Vergessenheit gerathen waren. Es sei, weil von besonders hervorragender Bedeutung, hier DANIEL BERNOULLI's Werk »Hydrodynamica« erwähnt, welches im Jahre 1738 erschien. In demselben ist in klarster Form die kinetische Anschauungsweise des Gaszustandes entwickelt³⁾.

Neben HERAPATH (1821)⁴⁾ und JOULE (1851)⁵⁾ wurde noch eine ganze Reihe von Schriftstellern aufgefunden gemacht, bei welchen sich Anfänge der Theorie nachweisen lassen⁶⁾. Die Namen jener Forscher, welche sich mit dem weiteren Ausbau der Theorie beschäftigt haben, werden wir bei den entsprechenden Artikeln kennen lernen.

MAXWELL's Gesetz.

Die kleinsten Theilchen, aus welchen man sich einen Körper zusammengesetzt denkt, die sogen. Molekeln, sind im gasförmigen Zustand vollständig von einander getrennt und bewegen sich geradlinig vorwärts. Die Bewegungsrichtungen sind für ein ruhendes Gas über die Gesamtheit der Gasmolekeln im Raum gleichmässig vertheilt, so dass sich also nach jeder Richtung des Raums gleich viel Molekeln bewegen. Da man den Molekeln eine gewisse Ausdehnung zuschreiben muss, so sind natürlich Zusammenstöße derselben nicht ausgeschlossen; damit aber der Zustand des Gases unverändert bleibt, ist erforderlich, dass die Molekeln in Folge der Zusammenstöße weder in ihrer Durchschnittsgeschwindigkeit, noch in ihrer Durchschnittsbewegungsrichtung eine Aenderung erfahren. Um diesen Bedingungen Genüge zu thun, ist es am bequemsten, die Molekeln als vollkommen elastische Kugeln von gleicher Grösse und gleicher Masse anzusehen. Für deren Zusammenstoss gilt dann das Gesetz von der Erhaltung der gemeinsamen Bewegungsgrösse als auch der kinetischen Energie, und entsprechend dem Zustand vor dem Stoss ist auch nachher die Bewegung der Molekeln nach jeder Richtung des Raums gleich wahrscheinlich.

Anm: Im folgenden ist unter »CLAUDIUS Gasth.« »die kinetische Theorie der Gase von R. CLAUDIUS, 2. Aufl., Braunschweig 1889—1891« und unter »O. E. MEYER Gasth.« »die kinetische Theorie der Gase von O. E. MEYER, Breslau 1877« zu verstehen.

¹⁾ POGG. Ann. Bd. 100, pag. 353. 1857.

²⁾ Zuerst als besondere Schrift bei A. W. HAGEN erschienen, dann in POGG. Ann. Bd. 99, pag. 315.

³⁾ Siehe POGG. Ann. Bd. 107, pag. 490—494. 1859.

⁴⁾ Annals of philosophy New series Vol. 1, pag. 273, 340, 401. 1821.

⁵⁾ Mem. of the Manchester lit. and phil. society, 2. series, vol. 9, pag. 107; später im Phil. mag. 4, ser. vol. 14, pag. 211. 1857.

⁶⁾ Siehe CLAUDIUS, Gasth., pag. 2—3.

Es genügt in den meisten Fällen, und es vereinfacht die mathematische Behandlung bedeutend — thatsächlich wurde es anfänglich von Seite der Forscher auch stets so gepflogen — wenn man allen Molekeln eine bestimmte Geschwindigkeit zuschreibt. Diese ist aber nur ein Mittelwerth aus allen möglichen Geschwindigkeiten, welche nach einem bestimmten Gesetz über die Molekeln vertheilt sein müssen, so dass für jeden Zeitpunkt immer einer gewissen Anzahl von Molekeln auch eine gewisse Geschwindigkeit zukommt. Nach Verlauf einer entsprechend langen Zeit wird eine Molekel alle möglichen Geschwindigkeiten besessen haben, da sie dann eine sehr grosse Zahl von Zusammenstössen mit andern Molekeln erfahren hat. Ersichtlichermaassen verhält sich die Zeit, während welcher eine Molekel eine bestimmte Geschwindigkeit besitzt, zu der in Betracht gezogenen Gesamtzeit wie die Zahl der Molekeln, welche in einem gegebenen Augenblick diese Geschwindigkeit besitzen, zur Gesamtzahl der vorhandenen Molekeln.

Das Gesetz der Vertheilung der Geschwindigkeiten wurde für den Fall eines aus gleichartigen, einatomigen Molekeln bestehenden Gases, die sich bei einem Zusammenstoss wie vollkommen elastische Kugeln verhalten, zuerst von J. Cl. MAXWELL aufgestellt und ungefähr in folgender Weise entwickelt¹⁾.

Die Componenten der Geschwindigkeit c einer Molekel, auf ein rechtwinkliges Coordinatensystem bezogen, seien u, v, w , also

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2. \quad (1)$$

Die Wahrscheinlichkeit, dass die Componente nach der x -Axe zwischen u und $u + du$ liege, sei durch eine bestimmte Function $f(u)$ gegeben. In gleicher Weise sind dann für die y - und z -Axe die Wahrscheinlichkeiten, dass die Componenten zwischen v und $v + dv$ bezüglich w und $w + dw$ liegen, $f(v)$ und $f(w)$. Die Wahrscheinlichkeit, dass alle drei Componenten gleichzeitig vorhanden sind, ist mithin $f(u) \cdot f(v) \cdot f(w)$. Da es aber willkürlich ist, in welcher Weise wir unser Coordinatensystem legen, so muss

$$f(u)f(v)f(w) = \varphi(u^2 + v^2 + w^2) \quad (2)$$

sein, wobei φ eine bestimmte Function von c^2 ist. Für ein bestimmtes c muss natürlich das Produkt $f(u)f(v)f(w)$ constant und daher dessen Differential

$$f'(u)f(v)f(w)du + f(u)f'(v)f(w)dv + f(u)f(v)f'(w)dw = 0$$

sein, welche Gleichung, durch $f(u)f(v)f(w)$ dividirt, in die Form

$$\frac{f'(u)}{f(u)} du + \frac{f'(v)}{f(v)} dv + \frac{f'(w)}{f(w)} dw = 0$$

übergeht. Ferner erhalten wir durch Differentiation der Gleichung (1)

$$u du + v dv + w dw = 0,$$

mithin auch

$$\left[\frac{f'(u)}{f(u)} + \lambda u \right] du + \left[\frac{f'(v)}{f(v)} + \lambda v \right] dv + \left[\frac{f'(w)}{f(w)} + \lambda w \right] dw = 0,$$

unter λ einen constanten Faktor verstanden. Wegen der Willkür unserer obigen Annahmen kann diese Gleichung nur bestehen, wenn

¹⁾ Phil. mag. (4) 19, pag. 22, 1860.

$$\begin{aligned}\frac{f'(u)}{f(u)} + \lambda u &= 0, \\ \frac{f'(v)}{f(v)} + \lambda v &= 0, \\ \frac{f'(w)}{f(w)} + \lambda w &= 0\end{aligned}$$

ist. Die leicht durchzuführende Integration dieser Gleichungen ergibt nun

$$lf(u) = -\frac{\lambda}{2} u^2 + = lA,$$

unter A eine Constante verstanden, und weiter

$$f(u) = A e^{-\frac{\lambda}{2} u^2}.$$

In gleicher Weise ist

$$\begin{aligned}f(v) &= A e^{-\frac{\lambda}{2} v^2}, \\ f(w) &= A e^{-\frac{\lambda}{2} w^2}.\end{aligned}$$

A ist natürlich eine unendlich kleine Grösse, da ja die Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Falls bei unendlich viel möglichen Fällen unendlich klein sein muss. Wir können daher $A = B du$ setzen. Schreiben wir ferner

$$\frac{\lambda}{2} = \frac{1}{a^2},$$

so wird

$$f(u) = B e^{-\frac{u^2}{a^2}} du.$$

Da nun immer die Summe der Wahrscheinlichkeit der günstigen und der Wahrscheinlichkeit der ungünstigen Fälle gleich Eins ist, so muss auch

$$B \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u^2}{a^2}} du = 1$$

sein, da ja die Geschwindigkeitscomponente von u alle möglichen Werthe von $-\infty$ bis $+\infty$ annehmen kann, und unser Integral dann einfach die Summe aller Wahrscheinlichkeiten darstellt. Selbstverständlich ist auch

$$B \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{v^2}{a^2}} dv = 1.$$

Daraus folgt aber auch durch Multiplikation beider Gleichungen

$$B^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u^2+v^2}{a^2}} du dv = 1.$$

Setzen wir nun

$$\frac{u}{a} = x, \quad \frac{v}{a} = y,$$

so wird unsere Gleichung

$$B^2 a^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy = 1.$$

Betrachten wir x und y als Coordinaten eines ebenen, rechtwinkligen Coordinatensystems, so können wir sie in Polarcoordinaten verwandeln, indem wir

$$\begin{aligned}x^2 + y^2 &= r^2, \\ dx dy &= r dr d\varphi\end{aligned}$$

setzen. Dadurch verwandelt sich unser Integral in

$$B^2 \alpha^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy = B^2 \alpha^2 \int_0^\infty \int_0^{2\pi} e^{-r^2} r dr d\varphi,$$

wobei sich die Grenzen 0 und ∞ auf den Radiusvector r , 0 und 2π auf φ beziehen. Zuerst nach φ und dann nach r integrirt, ergibt dies

$$2\pi B^2 \alpha^2 \int_0^\infty e^{-r^2} r dr = - \left[\pi B^2 \alpha^2 e^{-r^2} \right]_0^\infty = \pi B^2 \alpha^2 = 1,$$

mithin

$$B = \frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}}$$

und

$$f(u) = \frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du,$$

$$f(v) = \frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}} e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv,$$

$$f(w) = \frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}} e^{-\frac{w^2}{\alpha^2}} dw.$$

Für die Wahrscheinlichkeit, dass alle drei Componenten u , v , w gleichzeitig auftreten, erhalten wir demnach

$$f(u)f(v)f(w) = \frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}} \alpha^3} e^{-\frac{u^2+v^2+w^2}{\alpha^2}} du dv dw.$$

Da es in der Regel nicht so sehr von Interesse ist, die Wahrscheinlichkeit gewisser Componenten, als vielmehr die Wahrscheinlichkeit einer gewissen absoluten Geschwindigkeit zu kennen, so wollen wir wiederum u , v , w als die Raumcoordinaten der absoluten Geschwindigkeit c ansehen, sodass also

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

und

$$du dv dw = c^2 dc \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$$

wird, wenn ϑ der Winkel ist, welchen c mit der z -Axe, und φ jener, welchen die Projection von c in der $(x y)$ -Ebene mit der x -Axe einschliesst. Daraus folgt dann für die Wahrscheinlichkeit einer Geschwindigkeit c von ganz bestimmter Richtung

$$\frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}} \alpha^3} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} c^2 dc \sin \vartheta d\vartheta d\varphi.$$

Sehen wir jedoch von der Richtung der Geschwindigkeit c ab, so erhalten wir die Wahrscheinlichkeit ihres Vorkommens, wenn wir nach ϑ von 0 bis π , nach φ von 0 bis 2π , das heisst über den ganzen Raum integriren. Auf diese Weise ergibt sich schliesslich

$$\frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}} \alpha^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \frac{4}{\sqrt{\pi} \alpha^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc.$$

Dieser Ausdruck ist mithin die Wahrscheinlichkeit, dass eine Molekel eine Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ besitzt; oder wenn wir eine sehr grosse Zahl N von Molekeln in Betracht ziehen, so ist die Zahl jener, welche eine Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ besitzen,

$$\frac{4N}{\sqrt{\pi} \alpha^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc. \tag{3}$$

Fragen wir nach der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit, so brauchen wir bloss jenen Werth von c suchen, für welchen unser Ausdruck (3) ein Maximum

wird. Bilden wir daher den Differentialquotienten dieses Ausdrucks nach c und setzen ihn gleich Null, so ergibt sich

$$c = \alpha.$$

α bedeutet also nichts anderes als die wahrscheinlichste Geschwindigkeit, welche unter den N Gasmolekeln vorkommt.

Für die Wahrscheinlichkeit anderer Geschwindigkeiten finden wir, dass mit wachsendem c dieselbe sehr rasch abnimmt, so dass für $c = 3\alpha$ sie schon so klein wird, dass sie gar nicht mehr in Betracht kommt. Dasselbe findet sich bei Geschwindigkeiten, welche kleiner als α sind. Dafür, dass eine Molekel eine unendlich kleine Geschwindigkeit hat, d. h. dass sie ruht, erhalten wir die Wahrscheinlichkeit Null, ebenso für unendlich grosse Geschwindigkeiten. Es zeigt sich also, dass weitaus die meisten Molekeln Geschwindigkeiten besitzen, welche wenig von der wahrscheinlichsten abweichen, so dass man in den meisten Fällen, wie wir später öfter zu bemerken Gelegenheit haben werden, keinen erheblichen Fehler begeht, wenn man allen Molekeln dieselbe Geschwindigkeit ertheilt.

Der wahrscheinlichste Werth ist natürlich nicht mit dem Mittelwerth der Geschwindigkeit zu verwechseln. Diesen erhalten wir, wenn wir alle möglichen Werthe der Geschwindigkeit addiren und durch die Zahl derselben dividiren. Zu dem Zweck brauchen wir also bloss den Ausdruck (3) mit c zu multipliciren, zwischen den Grenzen $c = 0$ und $c = \infty$ zu integriren und durch N zu dividiren. Also

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}\alpha^3} \int_0^{\infty} c^3 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc = \frac{4\alpha}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} x^3 e^{-x^2} dx = \frac{4\alpha}{\sqrt{\pi}} \left[-\frac{x^2 e^{-x^2}}{2} + \int x e^{-x^2} dx \right]_0^{\infty} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}},$$

wenn wir $\frac{c}{\alpha} = x$ setzen. Es ist mithin die mittlere Geschwindigkeit grösser als die wahrscheinlichste.

Bilden wir noch den Mittelwerth von c^2 . Derselbe wird sein

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}\alpha^3} \int_0^{\infty} c^4 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc = \frac{4\alpha^2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} x^4 e^{-x^2} dx = \frac{6\alpha^2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \frac{3\alpha^2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{3\alpha^2}{2},$$

indem

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

ist, was sich leicht nachweisen lässt, wenn man nach dem Obigen überlegt, dass

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx \right]^2 = \left[2 \int_0^{\infty} e^{-x^2} dx \right]^2 = \pi$$

ist. Der Mittelwerth von c^2 ist also grösser, als das Quadrat des Mittelwerths von c , da ja $\frac{3}{2} > \frac{4}{\pi}$ ist. Wir haben also zu beachten, dass der Grösse nach zuerst der Mittelwerth des Geschwindigkeitsquadrats, dann das Quadrat des Mittelwerths der Geschwindigkeit und hierauf erst das der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit kommt.

Was wir hier für ein einfaches Gas mit einatomigen Molekeln abgeleitet haben, gilt auch für Gase mit mehratomigen Molekeln, sowie für Gasgemische.

Für letztere wollen wir noch auf einen ebenfalls schon von MAXWELL¹⁾ herührenden wichtigen Satz hinweisen. Haben wir zwei verschiedene Gase gemischt, so bewirken die gegenseitigen Zusammenstösse der Molekeln, dass jede Molekel im Mittel dieselbe kinetische Energie besitzt. Beim Zusammenstoss zweier vollkommen elastischer Kugeln von verschiedener Masse werden nur jene Geschwindigkeitscomponenten geändert, welche in der Richtung des Stosses liegen²⁾. Seien dieselben vor dem Zusammenstoss für die Massen m und M bezüglich p und P , nach demselben p' und P' , so gilt nach den Sätzen von der Erhaltung des Schwerpunkts und der kinetischen Energie

$$\begin{aligned} m p + M P &= m p' + M P' \\ \frac{m p^2}{2} + \frac{M P^2}{2} &= \frac{m p'^2}{2} + \frac{M P'^2}{2}. \end{aligned}$$

Aus diesen Gleichungen erhalten wir

$$\frac{M P'^2}{2} - \frac{m p'^2}{2} = \left[\frac{8 M m}{(M+m)^2} - 1 \right] \left(\frac{m p^2}{2} - \frac{M P^2}{2} \right) + \frac{4 M m (M-m) P p}{(M+m)^2}. \quad 3)$$

Da nun P und p ebenso gut positiv als negativ sein kann, so folgt daraus, dass das letzte Glied im Mittel gleich Null ist. Wir erhalten daher

$$\frac{M P'^2}{2} - \frac{m p'^2}{2} = \left[\frac{8 M m}{(M+m)^2} - 1 \right] \left(\frac{m p^2}{2} - \frac{M P^2}{2} \right).$$

Da wir $M > m$ setzen, so ist

$$\frac{8 M m}{(M+m)^2} - 1 < 1.$$

Führen wir das nämlich weiter aus, so

$$\begin{aligned} \frac{4 M m}{(M+m)^2} &< 1, \\ 4 M m &< M^2 + 2 M m + m^2, \\ 2 M m &< M^2 + m^2. \end{aligned}$$

Setzen wir schliesslich

$$M = m + \mu,$$

so erhalten wir

$$0 < \mu,$$

was zu beweisen war. Daraus folgt der wichtige Schluss, dass in Folge der Zusammenstösse der Unterschied der kinetischen Energien der Molekeln immer kleiner wird, dass also in einem Gasgemenge die Molekeln der verschiedenen Gase im Mittel dieselbe kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung haben, ein Satz, der schon von CLAUSIUS ausgesprochen wurde¹⁾.

Das, was wir über den Vertheilungszustand der Molekulargeschwindigkeiten gesagt haben, möge genügen. Nächst MAXWELL befasste sich mit der Weiterbearbeitung dieses Gegenstandes, der eine ziemlich umfangreiche Literatur aufweist, besonders L. BOLTZMANN, welcher die Frage zuerst in allgemeiner Form angriff und sowohl innere als äussere Kräfte, welche auf die Molekeln wirken, in Betracht zog.

¹⁾ l. c., pag. 25.

²⁾ Siehe Bd. I, pag. 293.

³⁾ Siehe auch v. LANG, Theoret. Phys. 2. Aufl., pag. 691.

⁴⁾ POGG. Ann. 100, pag. 370. 1857.

Ann. Zur Orientirung über die Literatur dieses Gegenstandes mögen folgende Angaben dienen.

J. C. MAXWELL, Phil. Mag. (4) 19, pag. 19; (4) 35, pag. 129, 185. — Cambridge Phil. Trans. 13, part 3, pag. 547.

L. BOLTZMANN, Wien. Ber. 58, pag. 517; 63, pag. 397; 66, pag. 275; 72, pag. 427; 74, pag. 503; 77, pag. 373; 78, pag. 7; 84, pag. 136; 44, pag. 891. — Phil. Mag. (5) 23, pag. 305; (5) 35, pag. 153. — WIED. Ann. 8, pag. 653; 11, pag. 529.

J. LOSCHMIDT, Wien. Ber. 75, pag. 287; 77, pag. 209.

O. E. MEYER, Gasth. 31, pag. 259. — WIED. Ann. 7, pag. 317; 10, 296.

P. G. TAIT, Phil. Mag. (5) 21, pag. 343, 433; 25, pag. 38, 172. — Proc. Roy. Soc. Edinb. 13, pag. 21; 15, pag. 140.

S. H. BURBURY, Phil. Mag. (5) 21, pag. 481; 25, pag. 129; 30, pag. 298; 37, pag. 143.

N. PIROGOW, Journ. d. russ. phys. chem. Ges. (4) 18, pag. 93; 21, pag. 44; (5) 21, pag. 76; (8) 17, pag. 281; 18, pag. 295. — EXNER's Rep. Phys. 27, pag. 515.

L. NATANSON, WIED. Ann. 33, pag. 683; 34, pag. 970.

H. A. LORENTZ, Wien. Ber. 95, pag. 115.

W. BURNSIDE, Trans. Roy. Soc. Edinb. (2) 33, pag. 501.

Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. (5) 32, pag. 424; 33, pag. 356.

H. W. WATSON, A Treatise on the kinetic theory of Gases. Oxford, Carendon Press 1876. Nature 45, pag. 512; 46, pag. 29, 76.

— und S. H. BURBURY, Nature 46, pag. 100.

E. P. CULVERWELL, Nature 46, pag. 76.

F. RICHARZ, WIED. Ann. 48, pag. 467.

Lord KELVIN, Phil. Mag. (5) 33, pag. 466.

A. H. LEAHY, Proc. Cambr. 7, pag. 322.

C. CELLERIER, Arch. Genèv. (3) 6, pag. 337.

J. D. VAN DER WAALS, Arch. néerl. 12, pag. 201.

J. WISCHNEGRADSKY, Nachr. d. Petersb. technol. Inst. 1880—81. St. Petersburg 1882, pag. 321.

J. J. THOMSON, Proc. Roy. Soc. 39, pag. 23.

J. BUCHANAN, Phil. Mag. (5) 25, pag. 165.

B. W. STANKEWITSCH, WIED. Ann. 29, pag. 153.

Mittlere Weglänge.

Wie wir bereits wissen, kann eine Molekel ihren Weg nicht ungestört zurücklegen; haben wir ja gerade die Zusammenstöße der Molekeln als Ursache eines bestimmten Vertheilungszustandes der Geschwindigkeiten hingestellt. Es liegt daher daran, zu erfahren, wie viel Zusammenstöße eine Molekel im Mittel in der Secunde erfährt, und wie gross der mittlere Weg ist, welchen die Molekel zwischen zwei aufeinander folgenden Zusammenstößen zurücklegt. Der erste, welcher diese Frage löste, war CLAUSIUS¹⁾, dem wir auch im grossen Ganzen folgen wollen.

Ein Punkt bewege sich mit der Geschwindigkeit u in einem allseits geschlossenen Raum, legt daher in der unendlich kleinen Zeit dt den Weg $u dt$ zurück. Mit welcher Wahrscheinlichkeit trifft auf diesem unendlich kleinen Weg der Punkt das Element der Begrenzungsfläche des Raums ds ? Die Frage bleibt dieselbe, wenn der Punkt ruht, und der Raum sich in entgegengesetzter Richtung bewegt. Das Flächenelement ds besitzt dabei als Spur einen unendlich kleinen prismatischen Raum von der Länge $u dt$ und dem Querschnitt $ds \cos \vartheta$, wenn ϑ der Winkel ist, welchen die Flächennormale mit der Bewegungsrichtung einschliesst. Die Wahrscheinlichkeit nun, dass unser Punkt in dem prismatischen

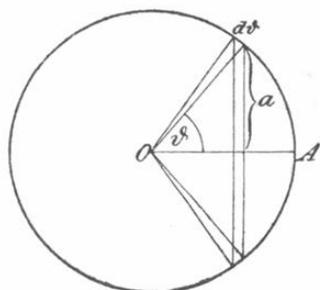
¹⁾ POGG. Ann. 105, pag. 239. 1858. — Ergänzungsbd. 7. — Gasth., pag. 46.

Raum $u \cos \vartheta ds dt$ liegt, ist auch die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstosses. Natürlich hat das nur einen Sinn für den Fall, dass sich unser Flächenelement gegen das Innere des in Betracht gezogenen Raums bewegt, indem für die entgegengesetzte Richtung die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstosses gleich Null ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass unser Punkt in dem unendlich kleinen Raum liegt, ist aber gleich dem Quotienten aus diesem Raum und dem Gesamttraum W , innerhalb dessen sich der Punkt überhaupt bewegen kann, also

$$\frac{u \cos \vartheta ds dt}{W}.$$

Die Bewegungsrichtung unseres Punktes sei nun ganz willkürlich. Um jetzt die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstosses zu erhalten, haben wir für $\cos \vartheta$ den Mittelwerth aus allen möglichen Winkeln zu nehmen.

Zu dem Zweck denken wir uns von einem Punkt nach allen Richtungen des Raumes Strahlen ausgehend. Um diesen Punkt schlagen wir eine Kugel vom Radius Eins, so durchstechen unsere Strahlen die Kugeloberfläche in gleichmässig vertheilten Punkten. Strahl OA (Fig. 566) sei die Bewegungsrichtung unseres Punktes, so versinnlichen die andern Strahlen alle möglichen Richtungen, welche die Normale des Flächenelements ds besitzen kann. Ist die Zahl aller Richtungen N , so liegen alle jene, welche mit OA einen Winkel zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ einschliessen, auf einer Kugelzone, die wir erhalten, wenn wir den Winkel ϑ um $d\vartheta$ wachsen und das so erhaltene Peripherieelement $d\vartheta$ um OA rotiren lassen. Die Fläche derselben ist dann —



(Ph. 566.)

$$2\pi a d\vartheta = 2\pi \sin \vartheta d\vartheta,$$

und die Zahl sämmtlicher Richtungen, welche zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegen, ist mithin

$$2\pi \sin \vartheta d\vartheta \cdot \frac{N}{4\pi} = \frac{N \sin \vartheta d\vartheta}{2},$$

da $\frac{N}{4\pi}$ die Zahl der Richtungen ist, welche die Flächeneinheit der Kugeloberfläche treffen. Multipliciren wir diese Zahl mit $\cos \vartheta$ und integriren wir von $\vartheta = 0$ bis $\vartheta = \frac{\pi}{2}$, so haben wir die Summe sämmtlicher möglichen $\cos \vartheta$, indem ja negative $\cos \vartheta$ nach dem Obigen ausser Betracht fallen. Diese Summe, durch die Zahl N dividirt, ergibt mithin den Mittelwerth von $\cos \vartheta$. Derselbe wird also

$$\frac{1}{2} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \frac{1}{2} \left[\frac{\sin^2 \vartheta}{2} \right]_0^{\frac{\pi}{2}} = \frac{1}{4}.$$

Mithin ist die Wahrscheinlichkeit, dass unser Punkt auf dem Wege $u dt$ mit dem Flächenelement ds zusammenstösst, gleich

$$\frac{u ds dt}{4W}.$$

Wir sehen also, dass die Wahrscheinlichkeit einfach dem Flächenelement ds proportional ist. Wir erhalten daher die Wahrscheinlichkeit eines Anstosses für ein beliebiges Stück der Oberfläche, also auch für die ganze Oberfläche S , wenn

wir an Stelle von ds das entsprechende Flächenstück einsetzen. Die Wahrscheinlichkeit, dass unser Punkt in der Zeit dt daher überhaupt die Oberfläche des ihm zur Verfügung stehenden Bewegungsraumes trifft, ist

$$\frac{uS}{4W} dt.$$

Je grösser wir dt nehmen, desto wahrscheinlicher wird ein Zusammenstoss. Machen wir $dt = \tau$ so, dass

$$\frac{uS}{4W} \tau = 1$$

wird, also

$$\tau = \frac{4W}{uS},$$

so heisst das: τ ist die mittlere Zeit, innerhalb welcher der Punkt mit der Oberfläche zusammenstossen muss.

$$\frac{1}{\tau} = \frac{uS}{4W}$$

ist mithin die Zahl der Zusammenstösse in der Secunde, wenn wir etwa voraussetzen, dass sich der Punkt beim Aufstossen auf die Begrenzungsfläche des Raumes wie eine unendlich kleine, vollkommen elastische Kugel verhält, welche gegen eine starre Wand fliegt. Da der Gesamtweg, welchen der Punkt in der Zeiteinheit zurücklegt, gleich u ist, so ist der mittlere Weg, welcher zwischen zwei aufeinander folgenden Zusammenstössen zurückgelegt wird,

$$l = u\tau = \frac{4W}{S}.$$

Diese allgemeine Betrachtung wollen wir nun auf ein Gas anwenden, indem wir nach der mittleren Weglänge fragen, welche eine Molekel zurücklegt. Nehmen wir der Einfachheit halber vorerst an, alle Molekeln seien in Ruhe und gleichmässig im Raum vertheilt, während nur eine einzige sich in Bewegung befindet. Gleichzeitig wollen wir die Vorstellung, die Molekeln seien vollkommen elastische Kugeln, aufrecht erhalten. Ist ρ der Radius einer Molekel, so kann sich der Mittelpunkt der beweglichen Molekel dem Mittelpunkt einer ruhenden nicht weiter als auf $2\rho = \sigma$, d. i. auf den Durchmesser einer Molekel nähern. Unser Problem erfährt also keine Aenderung, wenn wir annehmen, sämtliche ruhenden Molekeln wären Kugeln von doppeltem Radius — eine solche Kugel wollen wir die Wirkungssphäre einer Molekel nennen — während die bewegliche Molekel nur ein Punkt ist. Unsere Aufgabe hat sich jetzt auf die bereits oben gelöste reducirt. Ziehen wir die Volumeinheit, welche N Gasmolekeln enthalten soll, in Betracht, so ist diese, vermindert um das Volumen von N Wirkungssphären, der zur Bewegung freie Raum, während die Begrenzungsfläche dieses Raumes gleich der Oberfläche von N Wirkungssphären ist. Wir haben also zu schreiben

$$W = 1 - \frac{4\pi}{3} N\sigma^3,$$

$$S = N4\pi\sigma^2,$$

wonach die mittlere Weglänge der Molekel

$$l = \frac{1 - \frac{4\pi}{3} N\sigma^3}{\pi N\sigma^2} \quad (4)$$

wird. Angenommen, dass das Volumen von N Wirkungssphären im Vergleich zur Volumeinheit verschwindend klein ist, so wird

$$l = \frac{1}{\pi N \sigma^2},$$

und die Zahl der Zusammenstöße in der Secunde

$$P = \pi N \sigma^2 u.$$

Etwas anders gestaltet sich die Formel, falls wir uns, wie es ja der Wirklichkeit entspricht, sämtliche Molekeln in Bewegung denken. Wiederum sei der Einfachheit halber vorerst angenommen, alle Molekeln besitzen dieselbe Geschwindigkeit u . Unsere Formel muss dann lediglich insofern abgeändert werden, als für die absolute Geschwindigkeit u die mittlere relative Geschwindigkeit r , welche eine Molekel gegenüber den anderen besitzt, einzusetzen ist. Die Zahl der Zusammenstöße wird also

$$P = \pi N \sigma^2 r.$$

Dividiren wir den Weg u , welchen eine Molekel in der Zeiteinheit thatsächlich zurücklegt, durch die Zahl der Zusammenstöße, so haben wir wieder die mittlere Weglänge

$$l = \frac{1}{N \pi \sigma^2} \cdot \frac{u}{r}. \quad (5)$$

Was nun die relative Geschwindigkeit r_1 , welche zwei Molekeln gegen einander besitzen, anbelangt, so erhalten wir dieselbe, wenn wir die Geschwindigkeiten als Strecken, welche den Winkel ϑ der Bewegungsrichtungen einschliessen, von einem Punkte aus auftragen und die Endpunkte derselben durch eine Gerade verbinden. Diese Verbindungsgerade stellt dann in ihrer Länge die relative Geschwindigkeit beider Molekeln dar. Es muss demnach

$$r_1^2 = u^2 + u^2 - 2u^2 \cos \vartheta = 2u^2 (1 - \cos \vartheta)$$

sein. Um nun den Mittelwerth sämtlicher r_1 zu finden, gehen wir wieder genau so vor wie früher (pag. 527) bei der Bildung des Mittelwerths von $\cos \vartheta$.

Wir multipliciren also r_1 mit $\frac{\sin \vartheta d\vartheta}{2}$ und integriren, um alle möglichen ϑ zu umfassen, von $\vartheta = 0$ bis $\vartheta = \pi$, woraus sich der Mittelwerth

$$\begin{aligned} r &= \int_0^\pi r_1 \frac{\sin \vartheta d\vartheta}{2} = u \int_0^\pi \sqrt{\frac{1 - \cos \vartheta}{2}} \sin \vartheta d\vartheta = u \int_0^\pi \sin \frac{\vartheta}{2} \sin \vartheta d\vartheta \\ &= 4u \int_0^\pi \sin^2 \frac{\vartheta}{2} \cos \frac{\vartheta}{2} d\frac{\vartheta}{2} = 4u \left[\frac{\sin^3 \frac{\vartheta}{2}}{3} \right]_0^\pi = \frac{4u}{3} \end{aligned}$$

ergiebt. Mithin ist

$$\frac{u}{r} = \frac{3}{4}$$

und die mittlere Weglänge

$$l = \frac{3}{4 N \pi \sigma^2}. \quad (6)$$

Das ist die von CLAUDIUS entwickelte Formel, bei welcher also keine Rücksicht auf den Vertheilungszustand der Geschwindigkeiten genommen ist.

Beachten wir das MAXWELL'sche Geschwindigkeitsgesetz, so gestaltet sich die Rechnung folgendermaassen. Haben zwei Molekeln die Geschwindigkeiten u bezüglich v , und schliessen ihre Bewegungsrichtungen den Winkel ϑ ein, so ist die relative Geschwindigkeit

$$r_1 = \sqrt{u^2 + v^2 - 2uv \cos \vartheta}.$$

Den Mittelwerth von r_1 finden wir nach der oben angeführten Weise. Also

$$r = \int_0^\pi r_1 \frac{\sin \vartheta d\vartheta}{2} = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sqrt{u^2 + v^2 - 2uv \cos \vartheta} \sin \vartheta d\vartheta = \frac{1}{6uv} \left[(u^2 + v^2 - 2uv \cos \vartheta)^{\frac{3}{2}} \right]_0^\pi.$$

Führen wir dies weiter durch, so haben wir zu unterscheiden, ob $u > v$ oder $u < v$. Da wir nämlich r immer als positive Grösse auffassen, so erhalten wir durch Einsetzung der Grenzen für den ersten Fall

$$r = \frac{3u^2 + v^2}{3u}, \quad (7)$$

für den zweiten Fall

$$r = \frac{3v^2 + u^2}{3v}. \quad (8)$$

Setzen wir $u = v$, so ergibt sich natürlich aus beiden Formeln der bereits früher berechnete Werth

$$r = \frac{4}{3} u.$$

Etwas verwickelter wird die Rechnung für den Ausdruck $\frac{u}{r}$ in Gleichung (6), wenn wir das MAXWELL'sche Vertheilungsgesetz der Geschwindigkeiten einführen. Es sind dann \bar{u} und \bar{r} , die Mittelwerthe der absoluten bezüglich relativen Geschwindigkeiten, zu bilden. Was ersteren betrifft, so fanden wir bereits (pag. 524)

$$\bar{u} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}.$$

Den Mittelwerth \bar{r} der relativen Geschwindigkeiten r finden wir aus den Gleichungen (7) und (8), indem wir zuerst für eine bestimmte absolute Geschwindigkeit u einer Molekel den Mittelwerth der relativen Geschwindigkeiten berechnen und von dem so erhaltenen Ausdruck abermals das Mittel für sämtliche u nehmen. Wir wissen, dass die Wahrscheinlichkeit für ein bestimmtes v durch die Gleichung (pag. 523)

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}\alpha^3} v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv$$

gegeben ist. Das ist natürlich auch die Wahrscheinlichkeit für ein bestimmtes r , wenn u constant bleibt und nur für v das Vertheilungsgesetz angenommen wird. Multipliciren wir daher r mit dieser Wahrscheinlichkeit und integriren zwischen den Grenzen 0 und ∞ , so erhalten wir den entsprechenden Mittelwerth von r . Dabei ist zu beachten, dass für $v < u$ Gleichung (7), für $v > u$ Gleichung (8) zu nehmen ist. Unser Mittelwerth besteht daher aus zwei Integralen und besitzt die Form

$$\bar{r}_u = \frac{4}{\sqrt{\pi}\alpha^3} \left[\int_0^u \frac{3u^2 + v^2}{3u} v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv + \int_u^\infty \frac{3v^2 + u^2}{3v} v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv \right].$$

Durch theilweise Integration findet man ohne Schwierigkeit

$$\bar{r}_u = \frac{\alpha e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}}{\sqrt{\pi}} + \frac{2}{\sqrt{\pi}\alpha} \left(u + \frac{\alpha^2}{2u} \right) \int_0^u e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} dv = \frac{\alpha e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}}{\sqrt{\pi}} + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(u + \frac{\alpha^2}{2u} \right) \int_0^{\frac{u}{\alpha}} e^{-x^2} dx, \quad (9)$$

wenn wir $\frac{v}{\alpha} = x$ setzen.

Bezüglich der weiteren Lösung unserer Aufgabe wollen wir mit O. E. MEYER¹⁾ folgenden Weg einschlagen. Es ist

¹⁾ Gasth., pag. 295.

$$e^{-x^2} = 1 - \frac{x^2}{1} + \frac{x^4}{1 \cdot 2} - \frac{x^6}{1 \cdot 2 \cdot 3} + \dots$$

daher

$$\int_0^{\frac{u}{\alpha}} e^{-x^2} dx = \frac{u}{\alpha} \left(1 - \frac{1}{1} \cdot \frac{1}{3} \frac{u^2}{\alpha^2} + \frac{1}{1 \cdot 2} \cdot \frac{1}{5} \frac{u^4}{\alpha^4} - \frac{1}{1 \cdot 2 \cdot 3} \cdot \frac{1}{7} \frac{u^6}{\alpha^6} + \dots \right).$$

Entwickeln wir ferner den Ausdruck $e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}}$ im ersten Glied der Gleichung (9) in eine Reihe, so ergibt sich ohne Schwierigkeit

$$\bar{r}_u = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \left(1 + \frac{1}{1} \cdot \frac{1}{3} \frac{u^2}{\alpha^2} - \frac{1}{1 \cdot 2} \cdot \frac{1}{3 \cdot 5} \frac{u^4}{\alpha^4} + \frac{1}{1 \cdot 2 \cdot 3} \cdot \frac{1}{5 \cdot 7} \frac{u^6}{\alpha^6} - \dots \right).$$

Das wäre demnach die mittlere relative Geschwindigkeit, welche eine Molekel von der absoluten Geschwindigkeit u gegenüber den andern Molekeln besitzt.

Beachten wir nun, dass für eine bestimmte Molekel die Geschwindigkeit u im Lauf der Zeit alle möglichen Werthe annimmt, und dass die Wahrscheinlichkeit für ein bestimmtes u wiederum durch den MAXWELL'schen Ausdruck

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}\alpha^3} u^2 e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du$$

gegeben ist, so erhalten wir schliesslich den Mittelwerth \bar{r} der relativen Geschwindigkeit, welche eine Molekel gegenüber den anderen hat, wenn wir \bar{r}_u mit diesem Ausdruck multipliciren und von 0 bis ∞ integriren. Das führt zu einer Reihe von Integralen von der Form

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-x^2} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n-1)}{2^{n+1}} \sqrt{\pi}. \quad (10)$$

Von der Richtigkeit dieses Integrals kann man sich leicht durch wiederholte partielle Integration mit Benutzung der bereits (pag. 524) entwickelten Integrationsmethode überzeugen. So gelangt man schliesslich zur Reihe

$$\bar{r} = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}} \left(1 + \frac{1}{2} - \frac{1}{2 \cdot 4} + \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4 \cdot 6} - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8} + \dots \right).$$

Da nun

$$(1+x^2)^{-\frac{1}{2}} = 1 - \frac{1}{2} x^2 + \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4} x^4 - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2 \cdot 4 \cdot 6} x^6 + \dots,$$

also

$$\begin{aligned} \int_0^1 (1+x^2)^{-\frac{1}{2}} x dx &= \int_0^1 \frac{x dx}{\sqrt{1+x^2}} = [\sqrt{1+x^2}]_0^1 = \sqrt{2} - 1 \\ &= \frac{1}{2} - \frac{1}{2 \cdot 4} + \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4 \cdot 6} - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8} + \dots \end{aligned}$$

ist, so folgt

$$1 + \frac{1}{2} - \frac{1}{2 \cdot 4} + \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 4 \cdot 6} - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2 \cdot 4 \cdot 6 \cdot 8} + \dots = \sqrt{2}.$$

und

$$\begin{aligned} \bar{r} &= \frac{2\sqrt{2}\alpha}{\sqrt{\pi}}, \\ \frac{\bar{r}}{u} &= \sqrt{2}. \end{aligned}$$

Nach Gleichung (5) wird also die mittlere Weglänge

$$l = \frac{1}{\sqrt{2} N \pi \sigma^2}.$$

Diese Formel, welche MAXWELL¹⁾ gefunden hat, unterscheidet sich von der CLAUDIUS'schen Form dadurch, dass sie anstatt $\frac{3}{4}$ den Werth $\frac{1}{\sqrt{2}}$ enthält. Nun ist aber

$$\frac{3}{4} = 0.75, \quad \frac{1}{\sqrt{2}} = 0.707$$

Der Unterschied ist also ein unwesentlicher.

Man ersieht aus diesem Beispiel, wie vortheilhaft es ist, von vornherein für alle Molekeln gleiche Geschwindigkeiten anzunehmen, da die Rechnung eine erheblich einfachere, die Resultate qualitativ gleich, quantitativ fast dieselben sind.

Die mittlere Geschwindigkeit c einer Molekel, dividirt durch die mittlere Weglänge l , ergibt die Zahl der Stösse, welche die Molekel in der Secunde erfährt. Dieselbe ist daher gleich

$$\sqrt{2} N \pi \sigma^2 c.$$

Es ist also zu beachten, dass die mittlere Weglänge verkehrt proportional der Zahl der Molekeln N in der Volumeinheit ist. Nun ist aber ein Gas um so dichter, je grösser N , es ist daher die mittlere Weglänge einfach verkehrt proportional der Dichte des Gases. Im selben Sinn proportional ist sie auch dem Querschnitt einer Molekel. $N \pi \sigma^2$ ist die Summe der Querschnitte der Wirkungssphären. Wir können daher auch sagen: die mittlere Weglänge ist verkehrt proportional dem Gesamtquerschnitt der in der Volumeinheit enthaltenen Molekeln. Entgegengesetzt verhält es sich mit der Zahl der Zusammenstösse, welche die Molekel in der Secunde macht. Diese ist jedoch auch noch der mittleren Geschwindigkeit proportional.

Wie wir bei der Geschwindigkeit ein Vertheilungsgesetz fanden, welches uns angiebt, mit welcher Wahrscheinlichkeit eine bestimmte Geschwindigkeit vorhanden ist, so können wir auch nach der Wahrscheinlichkeit fragen, mit welcher eine Molekel einen bestimmten Weg zurücklegen wird. CLAUDIUS²⁾ löste zuerst diese Aufgabe auf etwa folgende Weise. Wir denken uns wiederum sämtliche Molekeln in Ruhe, während nur eine einzige sich vorwärts bewegen soll. Zur Vereinfachung der Rechnung können wir die bewegliche Molekel abermals punktförmig annehmen, während die ruhenden den doppelten Radius erhalten. Bezüglich der Zahl der Zusammenstösse als auch des zurückzulegenden Weges wird dadurch nichts geändert. Ist die Wahrscheinlichkeit, mit welcher unser Punkt den Weg x ohne anzustossen zurücklegen kann,

$$W = f(x),$$

so ist die Wahrscheinlichkeit, mit welcher er den Weg $x + dx$ zurücklegt,

$$W' = f(x + dx) = f(x) + f'(x) dx = W + \frac{dW}{dx} dx.$$

Diese Wahrscheinlichkeit ist aber auch nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung gleich dem Produkt aus der Wahrscheinlichkeit $f(x)$ und jener, mit welcher der Weg dx zurückgelegt wird. Die Wahrscheinlichkeit für den Weg dx können wir aber leicht ermitteln. Denken wir uns um die Bahn des Punktes einen Cylinder von der Querschnittseinheit gelegt. Senkrecht auf die Cylinderaxe legen wir zwei Ebenen, welche um dx von einander abstehen. Diese schneiden aus dem Cylinder ein Element vom Volumen dx heraus. Ist die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit N , so wird das Volum-

¹⁾ Phil. Mag. (4) 19, pag. 28.

²⁾ Pogg. Ann. 105, pag. 239.

element Ndx Molekeln enthalten und die dem wandernden Punkt entgegen-
gestellte Fläche $N\pi\sigma^2 dx$ sein, wenn wir mit σ den Radius der Wirkungssphäre,
d. i. den Durchmesser der Molekel bezeichnen. Die Wahrscheinlichkeit, dass
der Punkt das Volumenelement passiren, d. h. den Weg dx zurücklegen kann,
ist nun gleich dem Verhältniss des zum Passiren freien Theils — derselbe ist

$$1 - N\pi\sigma^2 dx -$$

zum ganzen; derselbe ist aber gleich Eins. Es ist daher die Wahrscheinlichkeit,
mit welcher der Weg dx zurückgelegt wird, gleich

$$1 - N\pi\sigma^2 dx,$$

folglich

$$W' = W(1 - N\pi\sigma^2 dx) = W + \frac{dW}{dx} dx.$$

Daraus folgt

$$\frac{dW}{W} = - N\pi\sigma^2 dx,$$

$$lW = - N\pi\sigma^2 x + lC.$$

$$W = Ce^{-N\pi\sigma^2 x}.$$

Da die Wahrscheinlichkeit, dass der Punkt den Weg Null zurücklegt, gleich
Eins ist, so folgt für die Constante

$$C = 1,$$

also

$$W = e^{-N\pi\sigma^2 x}$$

für die Wahrscheinlichkeit, dass der Punkt, bezüglich unsere Molekel den Weg
 x ohne anzustossen, zurücklegt.

Ziehen wir eine sehr grosse Zahl von Wegen in Betracht, welche ent-
sprechend ihrer Wahrscheinlichkeit vorhanden sind, so finden wir die mittlere
Weglänge, wenn wir die Summe dieser Wege durch die Zahl derselben divi-
diren. Ist N die Gesamtzahl der Wege, so ist die Zahl der Wege, deren
Länge grösser als x ist,

$$Ne^{-N\pi\sigma^2 x},$$

da wir ja für die Wahrscheinlichkeit, dass eine Molekel den Weg x ohne anzu-
stossen zurücklegt, die Grösse

$$e^{-N\pi\sigma^2 x}$$

fanden. Die Zahl der Molekeln, welche den Weg $x + dx$ zurücklegen, ist dann

$$N \left[e^{-N\pi\sigma^2 x} - \pi\sigma^2 e^{-N\pi\sigma^2 x} dx \right],$$

mithin die Zahl der Wege, deren Länge zwischen x und $x + dx$ liegt, gleich
der Differenz obiger Ausdrücke, also gleich

$$N\pi\sigma^2 e^{-N\pi\sigma^2 x} dx = \alpha e^{-\alpha x} dx,$$

wenn wir

$$N\pi\sigma^2 = \alpha$$

setzen. Die Gesamtlänge dieser Wege wird dann

$$\alpha x e^{-\alpha x} dx$$

sein. Integriren wir die gewonnenen Ausdrücke von $x = 0$ bis $x = \infty$, so er-
halten wir die Gesamtzahl, sowie die Gesamtlänge aller möglichen Wege.
Letztere, durch erstere dividirt, ergibt die mittlere Weglänge. Also ist

$$l = \frac{\int_0^{\infty} x e^{-\alpha x} dx}{\int_0^{\infty} e^{-\alpha x} dx} = \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{N\pi\sigma^2},$$

da nämlich

$$\int_0^{\infty} x e^{-\alpha x} dx = \left[-\frac{x}{\alpha} e^{-\alpha x} + \frac{1}{\alpha} \int e^{-\alpha x} dx \right]_0^{\infty} = \left[-\frac{1}{\alpha^2} e^{-\alpha x} \right]_0^{\infty} = \frac{1}{\alpha^2}$$

und

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x} dx = \frac{1}{\alpha}$$

ist. Wir erhalten also für die mittlere Weglänge dieselbe Formel wie früher (pag. 529). Diese ist sodann in gleicher Weise zu verbessern, indem man von ruhenden zu bewegten Molekeln übergeht. Wir müssen also, so wie oben, unsere Formel noch mit dem Verhältniss der absoluten zur relativen mittleren Geschwindigkeit der Molekeln multipliciren.

Auf einfache Weise gelangen wir zur mittleren Weglänge, wenn wir uns die bewegliche Molekel von doppeltem Radius und die ruhenden als Punkte denken. Erstere hinterlässt dann in der Secunde als Spur einen Cylinder vom Volumen $\pi\sigma^2 c$. Innerhalb dieses Volumens liegen $N\pi\sigma^2 c$ Molekeln. So viel Zusammenstöße haben also stattgefunden. Dividiren wir die Geschwindigkeit c durch die Zahl der Zusammenstöße, so haben wir wiederum die mittlere Weglänge

$$l = \frac{1}{N\pi\sigma^2},$$

welche dann wie oben für bewegte Molekeln zu verbessern ist.

Für die Wahrscheinlichkeit, dass eine Molekel den Weg x zurücklegt, fanden wir

$$W = e^{-N\pi\sigma^2 x} = e^{-\frac{x}{l}},$$

wobei die Gleichung

$$W = e^{-\frac{x}{l}}$$

für alle Fälle gültig ist, auch wenn wir das MAXWELL'sche Vertheilungsgesetz der Geschwindigkeiten einführen. Diese Formel sagt: »Von 100 Theilchen durchlaufen, ohne anzustossen,

99 den Weg von 0.01 l	61 den Weg von 0.5 l
98 „ „ „ 0.02 l	37 „ „ „ 1 l
90 „ „ „ 0.1 l	14 „ „ „ 2 l
82 „ „ „ 0.2 l	5 „ „ „ 3 l
78 „ „ „ 0.25 l	2 „ „ „ 4 l
72 „ „ „ 0.333 l	1 „ „ „ 4.6 l

Die Tabelle lehrt, dass die mittlere Weglänge nur in äusserst seltenen Fällen erheblich überschritten wird¹⁾.

Bisher haben wir bei unseren Untersuchungen über die mittlere Weglänge das Gas immer in einem derart verdünnten Zustand betrachtet, dass wir das Volumen der Molekeln gegenüber dem zur Verfügung stehenden Bewegungsraum

¹⁾ O. E. MEYER, Gasth. pag. 116.

vernachlässigen konnten. Dies ist jedoch nicht mehr gestattet, sobald das Gas eine gewisse Dichte erreicht. Es hat darauf zuerst VAN DER WAALS¹⁾ hingewiesen. Doch ist sein Resultat nicht richtig. Er leitet für die mittlere Weglänge die Formel

$$l = \frac{1 - b}{N\pi\sigma^2} \cdot \frac{u}{r}$$

ab, wobei unter b das vierfache Volumen der in der Volumeinheit enthaltenen Molekeln zu verstehen ist. CLAUSIUS²⁾ und mit ihm G. JÄGER³⁾ finden, dass für b nur das $2\frac{1}{2}$ fache Molekularvolumen zu setzen ist. O. E. MEYER⁴⁾ hingegen glaubt, b sogar als das $4\sqrt{2}$ fache Molekularvolumen ansehen zu müssen, doch ist an seiner Rechnungsweise dasselbe auszusetzen, wie an der VAN DER WAAL'schen.

Wir dürfen nun nicht vergessen, dass auch die mit Berücksichtigung des Molekularvolumens erhaltene Gleichung für die mittlere Weglänge nur dann anwendbar ist, wenn die in der Volumeinheit enthaltene Zahl N der Molekeln nicht zu gross wird.

Das Problem, einen Ausdruck für die mittlere Weglänge ohne Vernachlässigungen zu finden, ist bis jetzt noch nicht gelöst worden.

Ann. Näheres über obigen Gegenstand werden wir noch bei der Theorie der Diffusion der Gase kennen lernen. Ferner sei noch auf folgende Abhandlungen aufmerksam gemacht:

J. C. MAXWELL, Phil. Mag. (4) 20. 1860.

R. CLAUSIUS, POGG. Ann. 115. 1862; WIED. Ann. 10, pag. 92. 1880.

D. J. KORTEWEG, Arch. néerl. 12, pag. 241—253. 1877.

J. D. VAN DER WAALS, Arch. néerl. 12, pag. 201—216 217—228. 1877.

N. D. C. HODGES, Phil. Mag. 9, pag. 177—180; Sill. J. 19, pag. 222—225. 1880.

H. A. LORENTZ, WIED. Ann. 12, pag. 127—136 660—661. 1881.

TAIT, Trans. Roy. Soc. Edinb. 33, pag. 65—95. 1886.

Druck.

Bisher betrachteten wir das Gas immer ohne Rücksicht darauf, ob es von einem Gefäss umschlossen ist oder nicht. Aus der kinetischen Theorie folgt ohne weiteres, dass sich ein Gas, welches sich nicht in einem allseits geschlossenen Gefäss befindet, oder auf welches keine äusseren Kräfte, wie z. B. die Schwerkraft, wirken, immer mehr ausdehnen muss, da sich ja die umherfliegenden Molekeln immer weiter zerstreuen. Befindet sich hingegen das Gas in einem Gefäss, so werden die Molekeln ebenso, wie sie sich gegenseitig stossen, auch auf die Gefässwände stossen. Damit nun der Zustand im Gefäss ein stationärer bleibe, d. h. damit das Gas constant dieselbe Dichte behalte, müssen wir annehmen, dass ebensoviel Molekeln von der Wand gegen das Innere des Gefässes fliegen, als umgekehrt aus dem Innern gegen die Wand. Dieses Erforderniss kann in der mannigfachsten Weise erfüllt werden, am einfachsten wiederum dadurch, dass wir annehmen, die Molekeln werden von der Wand nach den Gesetzen des vollkommen elastischen Stosses zurückgeworfen.

Wirkt auf einen Körper eine Kraft, so ist das Maass derselben die Bewegungsgrösse, welche in der Zeiteinheit auf den Körper übertragen wird. Stösst eine Molekel von der Masse m mit einer Geschwindigkeitskomponente u senkrecht gegen die Wand, so hat sie nach dem Stoss ebenfalls senkrecht

¹⁾ Over de continuïteit van den gas- en vloeïstoftoestand. Leiden 1873. (Deutsch von F. Roth. Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Leipzig 1881, pag. 42.)

²⁾ Gastheorie, pag. 57.

³⁾ Wien. Ber. 105.

⁴⁾ Gastheorie, pag. 298.

gegen die Wand die Geschwindigkeit $-u$. Es muss also während des Stosses auf die Molekel ein Gegendruck von der Grösse mu ausgeübt werden, welcher sie vollständig zur Ruhe bringt, ferner muss ein weiterer Gegendruck mu vorhanden sein, welcher ihr die Geschwindigkeit $-u$ ertheilt. Der Gegendruck, welchen also die Molekel von der Wand empfängt, lässt sich durch die Bewegungsgrösse $2mu$ darstellen. Denselben Druck hat aber auch die Wand nach dem Gesetz der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung von der Molekel zu erleiden.

Haben wir in einem Gefäss vom Volumen v ein nicht zu sehr verdichtetes Gas, so dass wir das Volumen der Molekeln gegenüber dem Raum v vernachlässigen können, ist ferner n die Zahl der Molekeln im Gefäss, l die mittlere Weglänge, c die mittlere Geschwindigkeit, so erfährt eine Molekel in der Secunde $\frac{c}{l}$ Zusammenstösse. Bezüglich der Berechnung der Stosszahl dieser Molekel können wir, wie wir aus dem Abschnitt über die mittlere Weglänge wissen, annehmen die Molekel selbst sei ein Punkt, während alle übrigen Molekeln den doppelten Durchmesser haben. Die Zahl der Stösse, welche der Punkt auf die Flächeneinheit des Gefässes ausübt, wird sich zur Gesamtzahl der von ihm vollführten Stösse verhalten, wie Eins zur Summe der Oberfläche sämtlicher Wirkungssphären, d. h. sämtlicher Molekeln mit doppeltem Durchmesser, vermehrt um die Oberfläche O des Gefässes. Somit erhält die Flächeneinheit von einer Molekel in der Zeiteinheit

$$\frac{c}{l} \cdot \frac{1}{4n\pi\sigma^2 + O}$$

Stösse, wobei wir O gegen $4n\pi\sigma^2$ vernachlässigen können, sodass die Zahl der Stösse, welche eine Molekel auf die Flächeneinheit des Gefässes in der Secunde ausführt, gleich

$$\frac{c}{4n\pi\sigma^2 l}$$

wird. Von den n Molekeln in unserem Gefäss empfängt demnach die Flächeneinheit

$$\frac{c}{4\pi\sigma^2 l}$$

Stösse.

Die Bewegungsrichtungen sind im Raum gleichmässig vertheilt. Es stossen daher gegen die Flächeneinheit in der Zeiteinheit

$$\frac{c}{4\pi\sigma^2 l} \sin \vartheta d\vartheta$$

Molekeln, deren Bewegungsrichtungen mit der Flächennormale den Winkel ϑ einschliessen. Dazu gelangen wir auf dieselbe Weise, wie (pag. 527) zur Zahl der Molekeln, deren Bewegungsrichtung mit einer gegebenen Richtung einen bestimmten Winkel ϑ einschliesst. Nur haben wir jetzt unsere sämtlichen Bewegungsrichtungen nicht über eine Kugel, sondern über eine Halbkugel zu vertheilen, da es sich nur um die Richtungen gegen die Gefässwand handelt.

Nach dem Obigen bewirkt eine solche Molekel auf die Gefässwand bei jedem Stoss einen Druck von der Grösse

$$2mc \cos \vartheta,$$

da die Geschwindigkeitscomponente senkrecht gegen die Wand

$$u = c \cos \vartheta$$

ist. Daraus folgt für den Gesamtdruck p auf die Flächeneinheit

$$p = \frac{mc^2}{2\pi\sigma^2 l} \int_0^\pi \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta = \frac{mc^2}{4\pi\sigma^2 l}. \quad (11)$$

Nun ist aber nach Gleichung (6)

$$l = \frac{3}{4N\pi\sigma^2},$$

mithin

$$p = \frac{Nmc^2}{3}. \quad (12)$$

Da nun die Zahl der Molekeln in der Volumeneinheit

$$N = \frac{n}{v}$$

ist, so können wir auch schreiben

$$pv = \frac{nmc^2}{3}. \quad (13)$$

Bei der Ableitung dieser Gleichung für den Gasdruck machten wir die Voraussetzung, sämtliche Molekeln besitzen dieselbe Geschwindigkeit c . Lassen wir diese Annahme fallen, so bezieht sich unsere Formel nur auf jene Molekeln, welche die gegebene Geschwindigkeit c besitzen, deren Zahl in der Volumeneinheit nach Gleichung (3)

$$\frac{4N}{\sqrt{\pi}\alpha^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc$$

ist. Multipliciren wir diesen Ausdruck, wie Gleichung (12) lehrt, mit $\frac{mc^2}{3}$, und integriren wir von $c = 0$ bis $c = \infty$, so erhalten wir die mit Berücksichtigung des MAXWELL'schen Gesetzes verbesserte Druckformel

$$p = \frac{4Nm}{3\sqrt{\pi}\alpha^3} \int_0^\infty c^4 e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} dc = \frac{Nm\alpha^2}{2},$$

wenn wir die Integration nach Gleichung (10) durchführen.

Führen wir anstatt der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit α die mittlere c_1 ein, so wird, da (pag. 524)

$$c_1 = \frac{2\alpha}{\sqrt{\pi}}$$

ist,

$$p = \frac{\pi Nm c_1^2}{8}$$

Oder wenn wir schliesslich α^2 durch das mittlere Quadrat der Geschwindigkeiten, welches wir wieder c^2 nennen wollen, ersetzen, so wird, da (pag. 524)

$$c^2 = \frac{3\alpha^2}{2}$$

ist,

$$p = \frac{Nm c^2}{3}.$$

In dieser Gleichung, welche sich mit (12) deckt, ist also c nicht die mittlere Geschwindigkeit, sondern die Wurzel aus dem mittleren Quadrat der Geschwindigkeiten.

Halten wir die Gasmenge im Gefäss constant, d. h. bleibt n constant, so können wir, da ja die Masse m einer Molekel auch eine constante Grösse und c^2 nichts anderes als ein constanter Mittelwerth ist,

$$pv = C,$$

oder, wie man es gewöhnlich thut,

$$pv = p_0 v_0 \quad (14)$$

schreiben. Das ist aber nichts anderes als das bekannte BOYLE-MARIOTTE'sche Gesetz, wobei p_0 und v_0 die entsprechenden Werthe von p bezügl. v für irgend einen Anfangszustand sind.

Dieses Gesetz war es auch, welches den Ausgangspunkt für die kinetische Theorie der Gase bildete. In sehr einfacher Weise verfahren bei der Herleitung desselben JOULE¹⁾ und KRÖNIG²⁾, indem sie von vornherein annahmen, dass das Gefäss die Form eines Würfels von der Seite a habe. Je $\frac{n}{3}$ Molekeln bewegen sich parallel zu einer der drei auf einander senkrecht stehenden Würfelkanten mit der Geschwindigkeit c . Demnach ist $\frac{c}{2a}$ die Zahl der Stösse in der Secunde, welche eine Fläche von einer Molekel erfährt. $\frac{nc}{6a}$ Stösse erfährt sie überhaupt, und da der Werth eines jeden Stosses $2mc$ beträgt, so ist

$$P = \frac{mnc^2}{3a}$$

der Druck auf eine Würfelfläche, auf die Flächeneinheit also

$$p = \frac{P}{a^2},$$

und da

$$a^3 = v,$$

so

$$pv = \frac{nm c^2}{3}.$$

KRÖNIG unterließ dabei der Fehler, dass er den Werth eines Stosses gleich mc anstatt $2mc$ setzte, weshalb sich auch sein Resultat mit dem obigen nicht deckt.

Besonders zu bemerken ist vielleicht, dass schon DANIEL BERNOULLI³⁾ das BOYLE-MARIOTTE'sche Gesetz in präciser Form aus der kinetischen Theorie hergeleitet hat.

CLAUSIUS⁴⁾ verfuhr auf die Art, dass er annahm, das Gas befinde sich zwischen zwei parallelen Wänden, deren Ausdehnung so gross ist, dass die übrigen Dimensionen des Gefässes dagegen vernachlässigt werden können, und dass sich die Molekeln so bewegen, als würden keine Zusammenstösse untereinander vorkommen. Ist der Abstand der beiden Gefässwände a , und schliesst die Bewegungsrichtung einer Molekel mit der Wandnormale den Winkel ϑ ein, so ist

$$\frac{c \cos \vartheta}{2a}$$

die Zahl der Stösse, welche eine Molekel auf eine Wand in der Secunde ausübt, und

$$\frac{mc^2 \cos^2 \vartheta}{a}$$

der Druck. Die Zahl der Molekeln, denen der Winkel ϑ zukommt, ist

$$n \sin \vartheta d\vartheta$$

1) Phil. Mag. (4) 14. 1857.

2) POGG. Ann. 99.

3) Hydrodynamica. Argentorati 1738. Deutsch Pogg. Ann. 107. 1859.

4) POGG. Ann. 100. 1857.

(pag. 527 und 536), daher der Gesamtdruck auf eine der beiden parallelen Flächen

$$P = \frac{mnc^2}{a} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \frac{mnc^2}{a} \left[-\frac{\cos^3 \vartheta}{3} \right]_0^{\frac{\pi}{2}} = \frac{mnc^2}{3a}.$$

Ist f der Flächeninhalt einer unserer Ebenen, so ist der Druck auf die Flächeneinheit

$$p = \frac{P}{f},$$

und daher, da

$$fa = v,$$

$$pv = \frac{nm c^2}{3}.$$

JOULE, KRÖNIG und CLAUDIUS und andere noch gingen bei der Ableitung der Gasdruckformel, wie wir sahen, von der Annahme aus, dass sich die Molekeln in ihrer Bewegung nicht stören, oder was dasselbe ist, sie sehen von den Zusammenstößen der Molekeln unter einander ab. Von selbst fällt diese Voraussetzung bei der Darstellungsweise STEFAN'S¹⁾ weg, der gleichzeitig gezeigt hat, dass die Gleichung (13) für jede Geschwindigkeitsvertheilung der Molekeln gültig ist, wofern man nur unter c^2 immer das mittlere Quadrat der Geschwindigkeit versteht.

»Befinden sich nämlich in der Volumeneinheit gleichmässig vertheilt N Molekeln, welche sich mit der Geschwindigkeit ξ parallel zur x -Axe bewegen, so ist die Anzahl der Molekeln, welche in der Secunde durch die Flächeneinheit einer auf der x -Axe senkrechten Ebene gehen,

$$N\xi,$$

und sind Molekeln verschiedener Geschwindigkeiten vorhanden

$$\sum N\xi.$$

Die von den Molekeln in der Secunde durch die Flächeneinheit getragene Bewegungsgrösse, zerlegt nach der Normale zur Fläche, ist der Druck des Gases gegen diese Fläche. Es ist also

$$p = \sum N\xi \cdot m\xi = \sum Nm\xi^2.$$

Der Druck gegen zwei zu den Axen der y und z senkrechten Ebenen wird

$$\sum Nm\eta^2 \text{ und } \sum Nm\zeta^2.$$

Bei gleichmässiger Vertheilung der Geschwindigkeiten im Raum ist

$$p = \sum Nm\xi^2 = \sum Nm\eta^2 = \sum Nm\zeta^2 = \frac{1}{3} \sum Nm c^2,$$

wenn c die Resultirende der Componenten ξ , η , ζ ist. Bezeichnet man mit c^2 den Mittelwerth der Quadrate der Geschwindigkeiten, so wird

$$p = \frac{Nm c^2}{3},$$

wenn wir jetzt unter N die Gesamtzahl der in der Volumeinheit enthaltenen Molekeln verstehen. Für das mittlere Quadrat der Geschwindigkeiten folgt für jedes Gesetz, welches man für die Vertheilung der Geschwindigkeiten aufstellt, dieselbe Zahl. Will man aber p nicht durch das mittlere Quadrat, sondern durch die mittlere Geschwindigkeit ausdrücken, dann ändert sich die Formel für p je nach dem angenommenen Vertheilungsgesetz. So besteht nach dem MAXWELL'schen Gesetz zwischen dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat c^2 und dem Quadrat der mittleren Geschwindigkeit c_1^2 die Beziehung (pag. 524 und 537)

¹⁾ Wien. Ber. 65 (2) 360. 1872.

$$\frac{\pi}{8} c_1^2 = \frac{1}{3} c^2.$$

Es kann also auch

$$p = \frac{\pi}{8} N m c_1^2$$

gesetzt werden.«

Dass der Druck immer nur senkrecht auf die Wand erfolgen kann, geht schon daraus hervor, dass beim Auftreffen einer vollkommen elastischen Kugel auf eine Wand nur die senkrechte Componente in Betracht kommt. Doch sehen wir von dem Fall elastischer Kugeln ab, so bleibt es ja immer erlaubt, den Druck, welchen eine Molekel bewirkt, in zwei Componenten zu zerlegen, deren eine senkrecht, die andere parallel zur Wand ist. Wegen der gleichmässigen Vertheilung der Bewegungsrichtungen müssen sich aber die zur Wand parallelen Componenten in ihrer Wirkung aufheben, folglich bleibt nur noch die senkrechte übrig.

Nach CHARLES und GAY-LUSSAC hängt das Produkt $p v$ in der Weise von der Temperatur ab, dass

$$p v = p_0 v_0 (1 + \alpha t) \quad (15)$$

zu setzen ist, wobei, wenn wir die Temperatur t in Celsiusgraden ausdrücken,

$$\alpha = 0.003665$$

ist. Schreibt man jedoch

$$t + \frac{1}{\alpha} = t + 273 = T,$$

so wird

$$p v = R T, \quad (16)$$

wobei R eine Constante ist. T nennt man dann die absolute Temperatur. (Siehe Art. »Mechanische Wärmetheorie«.) Da nun in Gleichung (13) $n m$ eine constante Grösse ist, so folgt, dass das mittlere Quadrat der Geschwindigkeit c^2 proportional der absoluten Temperatur T ist.

Von einem Gemenge von zwei Gasen wissen wir, dass in Folge der Zusammenstösse (pag. 525) die lebendige Kraft einer jeden Molekel im Mittel dieselbe sein muss. Das heisst: es muss

$$\frac{m c^2}{2} = \frac{m_1 c_1^2}{2} = k$$

sein, wenn m und c sich auf das eine m_1 , c_1 auf das zweite Gas beziehen. Bringen wir daher ein Gas mit einem zweiten, dessen Molekeln im Mittel dieselbe kinetische Energie besitzen, in Berührung, so wird der in Folge der Zusammenstösse entstehende Energieaustausch derart sein, dass kein Gas eine Aenderung seiner kinetischen Energie erfährt, dass also eine Energieabgabe von einem Gas zum andern nicht stattfindet. Da wir nun nach der mechanischen Wärmetheorie unter dem Wärmehalt eines Körpers nichts anderes verstehen als die kinetische Energie der kleinsten Theilchen des Körpers, so findet in dem betrachteten Falle kein Uebergang der Wärme von einem Gas zum andern statt, d. i. die Gase besitzen dieselbe Temperatur. Gase von gleicher Temperatur sind also dadurch gekennzeichnet, dass

$$\frac{m c^2}{2} = \frac{m_1 c_1^2}{2} = \dots = k$$

ist.

Besitzen demnach verschiedene Gase bei derselben Temperatur auch denselben Druck p , so gilt

$$p = \frac{Nmc^2}{3} = \frac{N_1 m_1 c_1^2}{3} = \dots,$$

mithin

$$N = N_1 = \dots$$

Das heisst: Gase unter gleichem Druck haben bei derselben Temperatur in gleichen Räumen gleich viel Molekeln. Es ist dies die bekannte Regel von AVOGADRO, welche hier als eine unmittelbare Folge der kinetischen Gastheorie erscheint.

In direktem Zusammenhang damit steht das Gesetz von GAY-LUSSAC¹⁾ bezüglich der Gasdichten. Dasselbe besagt: wenn sich zwei Gase chemisch verbinden, so stehen die in die Verbindung eingehenden Gasmengen, bezogen auf gleichen Druck und gleiche Temperatur, unter einander, sowie zur Menge der Verbindung in Verhältnissen, welche durch einfache, ganze Zahlen dargestellt werden. Es folgt dies unmittelbar aus AVOGADRO's Regel und DALTON's Theorie, nach welcher die Molekeln einer chemischen Verbindung aus ganzen Zahlen von Atomen der sie bildenden Elemente bestehen.

Nach Gleichung (15) können wir, wenn wir das Volumen v constant halten,

$$p = p_0(1 + \alpha t)$$

und umgekehrt, wenn der Druck p constant bleibt,

$$v = v_0(1 + \alpha t)$$

setzen. Im ersten Fall heisst α der Spannungscoefficient, im zweiten der Ausdehnungscoefficient des Gases. Für ideale Gase, darunter verstehen wir solche, für welche das BOYLE-MARIOTTE-CHARLES-GAY-LUSSAC'sche Gesetz genau giltig ist, sind diese beiden Coefficienten gleich. Dies gilt nicht nur für jedes einzelne Gas, sondern die Grösse α ist auch für alle Gase dieselbe, indem ja

$$\frac{mc^2}{2} = \frac{m_1 c_1^2}{2} = \dots = k = \frac{mc_0^2}{2} (1 + \alpha t) = \dots = k_0 (1 + \alpha t)$$

gesetzt werden kann, wobei sich der Index 0 auf die Temperatur des schmelzenden Eises bezieht.

Da in unserer Druckformel bloss die Zahl und die kinetische Energie der Molekeln von Einfluss ist, so ist es für den Druck ganz gleichgültig, ob die Molekeln alle gleichartig sind, oder ob sie verschiedenen Gasen angehören, immer ist

$$p = \frac{Nmc^2}{3} = \frac{2Nk}{3}.$$

Nennen wir die Zahl der Molekeln der verschiedenen Gase in der Volumeneinheit der Reihe nach N_1, N_2, \dots , so

$$N = N_1 + N_2 + \dots,$$

daher

$$p = \frac{2}{3} N_1 k + \frac{2}{3} N_2 k + \dots = p_1 + p_2 + \dots$$

Dabei sind aber

$$p_1 = \frac{2}{3} N_1 k, \quad p_2 = \frac{2}{3} N_2 k, \dots$$

nichts anderes als jene Drucke, welche entsprechend jedes einzelne Gas für sich hervorbringen würde. Damit haben wir also auch DALTON's Gesetz, dass der Gesamtdruck eines Gasgemenges gleich der Summe der Partialdrucke der einzelnen Gase ist, aus unserer Theorie erhalten.

Schreiben wir in Gleichung (12)

$$Nm = \rho,$$

¹⁾ GILBERT's Ann. 36. 1810.

so bedeutet ρ nichts anderes, als die Dichte des Gases, indem diese ja durch die in der Volumeneinheit enthaltene Masse defnirt wird. Dann wird

$$p = \frac{\rho c^2}{3},$$

oder

$$c^2 = \frac{3p}{\rho}.$$

Diese Gleichung liefert uns ein Mittel, die Grösse c^2 zahlenmässig zu berechnen, da ja Druck und Dichte des Gases messbar sind. Auf diesem Wege findet CLAUSIUS¹⁾ für die mittlere Geschwindigkeit c der Molekeln

des Sauerstoffs	461 m
„ Stickstoffs	492 „
„ Wasserstoffs	1844 „

also Geschwindigkeiten, die theilweise die Geschwindigkeiten unserer schnellsten Projektile bei weitem übertreffen; und zwar gilt dies für die Temperatur des schmelzenden Eises.

Wir wollen nicht vergessen, dass diese mittleren Geschwindigkeiten nicht die genauen Werthe sind, da sie ja aus der mittleren Energie abgeleitet wurden, doch ist es leicht, nach den Formeln auf pag. 524 die mittlere Geschwindigkeit, welche aus dem MAXWELL'schen Gesetz folgt, sowie die wahrscheinlichste Geschwindigkeit zahlenmässig anzugeben. Für Sauerstoff wird z. B. erstere

$$c_1 = 425 \text{ m}$$

letztere

$$a = 377 \text{ m},$$

während, wie schon oben erwähnt, aus der mittleren Energie 461 m, also der grösste Werth folgen würde.

Vergleichen wir Gase unter demselben Druck, so finden wir

$$p = \frac{\rho c^2}{3} = \frac{\rho_1 c_1^2}{3} = \dots,$$

also

$$\frac{c}{c_1} = \sqrt{\frac{\rho_1}{\rho}},$$

d. h. es verhalten sich die mittleren molekularen Geschwindigkeiten umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Dichten der Gase. Da diese Formel auch auf die Geschwindigkeit passt, mit welcher Gase aus einer feinen Oeffnung ausströmen, so hat man daraus umgekehrt einen Schluss auf die Richtigkeit der kinetischen Theorie machen wollen, indem man annahm, dass die Ausströmungsgeschwindigkeit lediglich von der Geschwindigkeit der Molekeln abhängt. Dieses Gesetz folgt jedoch unmittelbar aus den aërodynamischen Grundgleichungen, ohne dass es dazu erst einer besonderen Theorie über die Constitution der Gase bedürfte. Bedenkt man noch, dass die Gasmolekeln ja nicht ungehindert fliegen können, dass vielmehr unter dem Druck einer Atmosphäre die mittlere Weglänge gegenüber den Dimensionen einer jeden Gefässöffnung noch sehr klein sein wird, so sieht man ohne weiteres, dass das Ausströmen der Gase mit der Geschwindigkeit der Molekeln eigentlich sehr wenig zu thun hat.

Nicht für alle Drucke und Temperaturen gestaltet sich das Verhalten der Gase so einfach, wie wir bisher annahmen. Machten wir ja gleich von vorn-

¹⁾ POGG. Ann. 100, pag. 377.

herein die Voraussetzung, dass das Gas nicht zu dicht sein dürfe, da wir sonst das Volumen der Molekeln gegenüber dem Volumen des Gefässes nicht mehr vernachlässigen können. Für diesen Fall müssen wir vielmehr folgendermassen vorgehen. Wir fanden (pag. 538), dass CLAUDIUS für den Druck eines Gases, welches sich zwischen zwei parallelen Ebenen von der Grösse f und dem sehr kleinen Abstand a befindet, die Gleichung

$$P = \frac{nm c^2}{3a}$$

erhielt. Dabei haben wir jedoch die Ausdehnung der Molekeln gegenüber der Grösse a vernachlässigt. Thun wir das nicht mehr, so ist zu bedenken, dass beim Auftreffen einer Molekel auf eine Wand ihr Mittelpunkt noch um $\frac{\sigma}{2}$ von der Wand entfernt ist. Wollen wir daher auch fernerhin die Molekeln als Punkte betrachten, so erhalten wir nur dann ein richtiges Resultat, wenn wir den Abstand a der beiden Ebenen durch $a - \sigma$ ersetzen. Eine Molekel legt nun ohne anzustossen im Mittel den Weg l zurück. Jene Molekeln, deren Bewegungsrichtung mit der Wandnormale den Winkel ϑ einschliesst und die auch thatsächlich die Wand treffen, werden sich daher im Mittel innerhalb eines Raumes $f l \cos \vartheta$ bewegen, wenn f die Grösse der Wand ist. Ihre Zahl ist demnach $N f l \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta$, und eine jede trifft die Wand in der Zeiteinheit $\frac{c}{2l}$ mal, wobei sie bei jedem Stoss eine Bewegungsgrösse $2mc \cos \vartheta$ an die Wand abgibt. Berücksichtigen wir nun das Molekularvolumen, so hat das nach dem Obigen den Effekt, als würden sich die Molekeln nur noch innerhalb eines Raumes $f(l \cos \vartheta - \sigma)$ bewegen können. Der Druck auf die Flächeneinheit wird daher

$$p = N m c^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{l \cos \vartheta + \sigma}{l} \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = N m c^2 \left(\frac{1}{3} - \frac{\sigma}{2l} \right) = \frac{N m c^2}{3} \left(1 + \frac{2 N \pi \sigma^3}{3} \right),$$

wenn wir nach Gleichung (6)

$$l = \frac{3}{4 N \pi \sigma^2}$$

setzen. Verstehen wir unter b das vierfache Volumen der in unser Gefäss eingeschlossenen n Molekeln, so $N = \frac{n}{v}$, $\frac{4}{3} N \pi \sigma^3 = \frac{2b}{v}$, also

$$p v = \frac{n m c^2}{3} \left(1 + \frac{b}{v} \right).$$

Ist b gegen v klein — unter dieser Voraussetzung ist ja unsere Rechnung überhaupt nur gültig, — so können wir auch schreiben

$$p(v - b) = \frac{n m c^2}{3}. \quad (17)$$

Diese Erweiterung des BOYLE-CHARLES'schen Gesetzes, die wir auch auf die Art

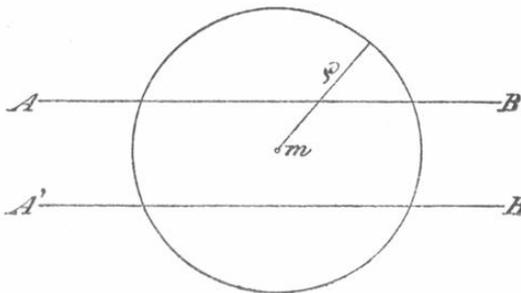
$$p(v - b) = RT$$

schreiben können, wurde zuerst auf empirischem, sodann auf theoretischem Wege gemacht (s. Bd. I, pag. 519). Aber sie genügt noch nicht, um das thatsächliche Verhalten der Gase richtig darzustellen. Das folgt schon einmal daraus, dass wir $\frac{b}{v}$ als klein gegen Eins annehmen müssen; denn nur dann gilt unsere verbesserte Gleichung für die mittlere Weglänge.

Es giebt aber noch eine zweite Ursache der Abweichungen vom BOYLE-CHARLES'schen Gesetz, an die wir bis jetzt noch nicht gedacht haben. Diese hat ihren Sitz in den Kräften, welche die Molekeln auf einander ausüben. Dies zu vernachlässigen war so lange erlaubt, als die mittlere Entfernung der Molekeln gegenüber der Distanz, auf welche sie wahrnehmbare Kräfte ausüben, gross ist, so dass die Aenderung der Geschwindigkeit, welche beim Zusammenstoss, bezüglich bei einer nahen Begegnung der Molekeln eintritt, keinen wahrnehmbaren Einfluss auf die mittlere Geschwindigkeit hat.

Die Kraft, welche die als kugelförmig gedachten Molekeln auf einander ausüben, sei nach der Verbindungsgeraden der Schwerpunkte gerichtet, und die Sphäre, innerhalb welcher diese Kraft noch wahrnehmbar ist, wollen wir die Kraftsphäre der Molekeln nennen. Den Einfluss, welchen die Molekularkraft auf den Druck des Gases nimmt, werden wir durch folgende Ueberlegung kennen lernen¹⁾.

»Ein gasdichtes Gefäss sei durch eine unendlich dünne Scheidewand in zwei Theile getheilt. In dem einen befinde sich verdichtetes Gas, in dem anderen sei dasselbe derart verdünnt, dass es das BOYLE-CHARLES'sche Gesetz vollständig befolgt. Es sind dann die intramolekularen Kräfte im verdünnten Gase nicht mehr wahrnehmbar. Wir wollen nun annehmen, dass in jedem Gasbehälter die Dichte des Gases an allen Stellen, also auch an der gemeinschaftlichen Grenz-



(Ph. 567.)

fläche constant ist. Transportiren wir daher eine Molekel aus dem Innern des verdichteten Gases an die Grenzfläche, so wird von den intramolekularen Kräften, je nachdem sie anziehend oder abstossend wirken, eine Arbeit in negativem oder positivem Sinn geleistet, welche genau so gross ist, als jene Arbeit, welche im selben Sinn geleistet wird, wenn wir die Molekel weiter von der Grenz-

fläche in das Innere des verdünnten Gases bringen. Es ergibt dies folgende Betrachtung. AB (Fig. 566) ist die Begrenzungsebene des verdichteten Gases, m eine Molekel desselben mit einer Kraftsphäre vom Radius ρ . Ist $A'B'$ eine Ebene parallel zu AB und ebenso weit von m entfernt als AB , so ist ersichtlich, dass nur jene Theilchen des Gases, welche in dem Kugelabschnitt der Kraftsphäre unterhalb $A'B'$ liegen, auf das Theilchen m Kräfte ausüben, deren Resultirende von Null verschieden und senkrecht gegen AB gerichtet ist, indem sämtliche Molekularkräfte, welche von den Theilchen zwischen AB und $A'B'$ herrühren, bezüglich m sich im Gleichgewicht befinden. Dieselbe resultirende Kraft wirkt auch auf m , wenn es ausserhalb des verdichteten Gases liegt und ebensoweit wie früher von AB entfernt ist. Es geht das ohne weiteres aus der Figur hervor, wenn man $A'B'$ als Begrenzung des Gases annimmt. Es bleibt dann wiederum nur jener Theil des Gases als wirksam übrig, welcher von $A'B'$ und der darunter liegenden Calotte der Kraftsphäre begrenzt wird. Daraus folgt, dass die Arbeit, welche beim Transport einer Molekel aus dem Innern an die Begrenzungsfläche des Gases von den inneren Kräften geleistet wird, halb so gross ist als die ent-

¹⁾ Siehe G. JÄGER, Wien. Ber. 101, pag. 1520 1892.

sprechende Arbeit beim vollständigen Uebergang aus dem Innern des verdichteten in das Innere des verdünnten Gases. Dies ist natürlich nur dann strenge richtig, wenn wir voraussetzen können, dass die Grenz wand selbst gar keine Kräfte auf die Gasmolekeln ausübt. Deshalb haben wir sie ja auch als unendlich dünn vorausgesetzt.

Ist nun die Gesamtarbeit, welche die intramolekularen Kräfte leisten, wenn eine Molekel aus dem Innern des verdichteten in jenes des verdünnten Gases gelangt, A , so ist die gesammte innere Arbeit, welche bei der Ausdehnung des Gases geleistet werden muss, An , wenn die Zahl der Molekeln des verdichteten Gases n ist. Dies sieht man ohne weiteres ein, wenn man sich vorstellt, die Scheidewand habe ein kleines Loch, durch welches allmählich das verdichtete Gas übertritt, wobei durch verschiebbare Kolben in beiden Theilen des Gefässes der Gasdruck constant erhalten werden soll. Gleichzeitig ist aber auch ersichtlich, dass bei dieser Ausdehnung die Arbeit A lediglich dazu verwendet wird, die lebendige Kraft einer Gasmolekel entsprechend zu verändern. Genau dasselbe, nur in entgegengesetztem Sinn, findet bei der Verdichtung des Gases statt.◀

Die mittlere kinetische Energie einer Molekel $\frac{mc^2}{2}$ muss sich also ändern, sobald wir, wie es bei verdichteten Gasen der Fall ist, innere Kräfte annehmen; und zwar ist dann nach den obigen Auseinandersetzungen ihr Werth an der Grenzfläche des Gases um $\frac{A}{2}$ zu vermehren oder zu vermindern, je nachdem wir Anziehungs- oder Abstossungskräfte vor uns haben, und wir erhalten dann nach Gleichung (17)

$$p(v - b) = \frac{n}{3}(mc^2 + A), \quad (18)$$

wobei also in dem einen Fall A eine positive, im anderen eine negative Grösse ist.

Die Arbeit A muss eine Function des Volumens und der Temperatur des Gases sein. Setzen wir die Temperatur als constant voraus, so können wir schreiben

$$A = a_0 + \frac{a_1}{v} + \frac{a_2}{v^2} + \dots, \quad (19)$$

da mit wachsendem Volumen A abnimmt. Für starke Verdünnungen folgt aber das Gas der Gleichung (17). Mithin können wir

$$a_0 = 0$$

setzen. Gleichung (19) wird daher

$$p(v - b) = \frac{n}{3} \left(mc^2 + \frac{a_1}{v} + \frac{a_2}{v^2} + \dots \right).$$

Wird das Gas nicht auf ein allzu kleines Volumen zusammengepresst, so können wir die Reihe mit dem Gliede $\frac{a_2}{v^2}$ abbrechen. Ordnen wir dann die Gleichung nach fallenden Potenzen von v , so ergibt dies

$$pv^3 - (pb + RT)v^2 - \frac{na_1}{3}v - \frac{na_2}{3} = 0.$$

Die Erfahrung lehrt nun, dass man in den meisten Fällen ausreicht, wenn man

$$-\frac{na_1}{3} = a, \quad \frac{na_2}{3} = ab$$

setzt, wobei a eine neue Constante ist. Es lässt sich dann unsere Gleichung in die Form

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = \frac{nm\epsilon^2}{3}$$

bringen, oder, da wir ja

$$\frac{nm\epsilon^2}{3} = RT$$

setzen können

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \quad (20)$$

Das ist die berühmte Gleichung von VAN DER WAALS¹⁾. Man pflegt sie auch die Zustandsgleichung zu nennen, da sie von ihrem Entdecker sowohl auf den gasförmigen, als auf den flüssigen Zustand (siehe Art. Dämpfe) angewandt wurde.

Wir wissen, dass diese Gleichung ihre theoretische Bedeutung nur dann behält, wenn wir den Druck p nur bis zu einer gewissen Grenze steigern, damit das Volumen v nicht zu klein wird, so dass die obigen von uns gestellten Bedingungen erfüllt bleiben.

VAN DER WAALS' Zustandsgleichung lässt sich angenähert auf dieselbe Form bringen, welche REGNAULT zur Darstellung der Grösse $p v$ anwandte (s. Bd. I, pag. 106 und 507), so dass sich aus den Zahlenwerthen der REGNAULT'schen Gleichung ohne weiteres die Grössen a und b der VAN DER WAALS'schen berechnen lassen. Dabei zeigt sich (ebenda pag. 521), dass a immer eine positive Zahl, mithin $\frac{na_1}{3}$ und daher auch A negativ wird, da auch stets

$$-\frac{a_1}{v} > \frac{a_2}{v^2}$$

ist. Es sind daher die zwischen den Gasmolekeln wirkenden Kräfte Abstossungskräfte.

Unsere Gleichung ermöglicht nun, das Gesamtvolumen, welches den Molekeln wirklich zukommt, angenähert zu berechnen, indem ja b das vierfache Volumen der vorhandenen Molekeln bedeutet.

Die Berücksichtigung des Molekularvolumens findet sich schon in der bereits erwähnten Schrift »Hydrodynamica etc.« von BERNOULLI. CLAUDIUS²⁾ erwähnt in richtiger Weise die Ursachen, welche die Abweichungen vom BOYLE-CHARLES'schen Gesetz bedingen, ohne sie jedoch mathematisch zu formuliren. HIRN³⁾ war der erste, welcher eine der VAN DER WAALS'schen ähnliche Gleichung aufstellte. Er nimmt an, dass sich das Volumen aus zwei Theilen zusammensetzt, deren einer das Volumen ψ ist, welches die Molekeln einnehmen, so dass das BOYLE'sche Gesetz

$$p(V - \psi) = R$$

zu schreiben ist. ψ vertritt also hier die Stelle von b . Während jedoch HIRN ψ für das einfache Volumen der Molekeln hielt, wissen wir, dass es das vierfache bedeutet. Weiter sagt er, dass die Molekeln einander anziehen, was mit der Wirkung eines äusseren Druckes gleichbedeutend ist. Ist die Gesamtwirkung dieser Anziehung R_1 , so haben wir anstatt p_1 die Summe $p_1 + R_1$ zu setzen. So erhält er die Gleichung

1) Die Continuität etc., pag. 61.

2) Pogg. Ann. 100, pag. 358.

3) Théorie méc. de la chaleur. 2. Aufl., pag. 193. 1865.

$$p_1 + R_1 = (p_0 + R_0) \frac{T_1 (V_0 - \psi)}{T_0 (V_1 - \psi)}.$$

Man sieht, dass dies dieselbe Gleichung, wie die von VAN DER WAALS ist, nur hat dieser R_1 näher bestimmt, indem er es gleich $\frac{a}{v^2}$ setzt. Dass HIRN R_1 nicht als Constante ansah, geht schon daraus hervor, dass er behauptet¹⁾ R_1 sei eine inverse Function von V_1 , d. h. es wird kleiner und zwar sehr rasch, wenn $V_1 - \psi$ wächst. Wir sehen, dass damit eigentlich alles gesagt ist, was dann VAN DER WAALS in die Formel

$$R_1 = \frac{a}{v^2}$$

kleidet, indem ja durch die Bemerkung, die Aenderung geschehe sehr rasch, gesagt ist, dass sie nicht mit der ersten, sondern mit einer höheren Potenz von $V_1 - \psi$ stattfinden müsse.

Nach VAN DER WAALS²⁾ ist b das vierfache Volumen der Molekeln. Er gelangt dazu auf folgende Weise. Der Druck eines Gases ist abhängig von der Zahl der Stösse der Molekeln auf die Wand. Diese wiederum von der mittleren Weglänge. Je kleiner also die mittlere Weglänge, desto grösser wird der Druck. Berücksichtigt man das Molekularvolumen nicht, so ist die mittlere Weglänge

$$l_1 = \frac{3}{4N\pi\sigma^2}.$$

Nehmen wir darauf Rücksicht, so wird der Weg kürzer; denn »wären alle Stösse central, so müsste l_1 um den Abstand, den die Centra der Molekeln im Moment des Stosses haben, vermindert werden. In diesem Fall wird also

$$l_2 = l_1 - \sigma,$$

oder

$$\frac{l_2}{l_1} = 1 - \frac{4N\pi\sigma^3}{3}.$$

Berücksichtigt man nun, dass $\frac{1}{2}\sigma$ der Radius der hier kugelförmig gedachten Molekeln ist und

$$N = \frac{n}{v},$$

wobei v das äussere Volumen darstellt, und ferner auch $\frac{4}{3}\pi n\sigma^3$ achtmal das Molekularvolumen, so bekommt man

$$\frac{l_2}{l_1} = \frac{v - 8b_1}{v},$$

wobei b_1 das Molekularvolumen bedeutet.

Indessen sind die Stösse nur ausnahmsweise central und muss daher l_1 im Mittel um weniger denn σ vermindert werden. Mit welchem Theil von σ dies geschehen muss, können wir aus folgender Betrachtung finden. Im Augenblick des Stosses liegt der Mittelpunkt der sich bewegenden Molekel auf einer Kugel- fläche, beschrieben um den Mittelpunkt der zweiten Molekel mit dem Radius σ . Denken wir uns diese Kugel durch eine Ebene senkrecht auf die Richtung der Bewegung in zwei Halbkugeln getheilt. Die Verkürzung des Weges ist der Abstand, um den der Mittelpunkt beim Stoss von dieser Ebene entfernt ist. Da beim Stoss die Wahrscheinlichkeit, dass der Mittelpunkt einen bestimmten Punkt

¹⁾ Ebenda pag. 225 u. 106.

²⁾ Die Continuität etc., pag. 42.

der kugelförmigen Oberfläche trifft, für alle Punkte der Oberfläche gleich gross ist, so haben wir die mittlere Ordinate für gleiche Elemente der Oberfläche zu suchen und nicht, wie man leicht glauben könnte, für gleiche Elemente der Ebene. Wir haben demnach dieselbe Rechnung zu führen, wie für den Schwerpunkt der Hälfte einer kugelförmigen Oberfläche. Ohne weitere Rechnung weiss man, dass dieser auf der halben Höhe des Radius liegt. Somit muss von l_1 der Werth $\frac{1}{2}\sigma$ abgezogen werden. Setzen wir

$$l_1 - \frac{1}{2}\sigma = l_3,$$

so ist nunmehr

$$\frac{l_3}{l_1} = \frac{v - 4b_1'}{v}.$$

Mit dieser Grösse ist p in Gleichung (13) zu multipliciren, woraus hervorgeht, dass

$$p(v - b) = \frac{nm c^2}{3} = RT \quad (21)$$

ist, wenn wir

$$4b_1' = b$$

setzen.

O. E. MEYER¹⁾, welcher nicht annimmt, dass jeder Theil der Kugeloberfläche gleichförmig getroffen wird, sondern dass sich die Stösse auf den Querschnitt der Kugel gleichmässig vertheilen, erhält demzufolge für b nicht das vierfache, sondern das $4\sqrt{2}$ fache Molekularvolumen. Wir wollen im Weiteren, entsprechend unserer Ableitung, b immer als das vierfache Molekularvolumen ansehen.

Bezüglich des Gliedes $\frac{a}{v^2}$ in der Zustandsgleichung giebt VAN DER WAALS dieselbe Ursache an wie HIRN, nämlich die Anziehungskräfte, welche die Molekeln auf einander ausüben. Eine Molekel im Innern des Gases wird davon nicht betroffen, da dort die Anziehung nach allen Richtungen dieselbe ist. Die Kräfte heben sich demnach in ihrer Wirkung auf. Anders ist es bei den Molekeln an der Gefässwand. Die Kraft, mit welcher eine solche Molekel von den andern gegen das Innere gezogen wird, muss proportional der Dichte des Gases sein, oder verkehrt proportional dem Volumen v . Ferner ist die Grösse, um welche der Druck nach aussen vermindert wird, proportional der Zahl der Stösse, also proportional der Dichte oder wiederum verkehrt proportional dem Volumen. Das Resultat ist, dass zu p noch ein innerer Druck von der Grösse $\frac{a}{v^2}$ addirt werden muss, was sodann die Zustandsgleichung ergiebt.

Wir stehen mit VAN DER WAALS also insofern im Widerspruch, als wir aus der Zustandsgleichung folgerten, dass wir es mit Abstossungskräften zwischen den Molekeln zu thun haben, während jener Anziehungskräfte annimmt. Die Ursache davon liegt auf der Hand. HIRN, welcher nicht vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie seine Druckgleichung herleitet, nahm consequenter Weise continuirlich wirkende Kräfte an und musste daher den Molekeln auch Anziehungskräfte zuschreiben. Vom Standpunkt der kinetischen Theorie, wonach der Gasdruck eine Folge sehr vieler Stösse ist, handelt es sich darum, eine Abweichung im Druck in der Aenderung der lebendigen Kraft bezüglich der Stosszahl der Molekeln zu suchen. Wenn demnach ein Gas aus dem verdünnten Zustand, wo molekulare Kräfte noch nicht wahrnehmbar sind, in einen dichteren übergeführt wird,

¹⁾ Gastheorie, pag. 297.

und es wirken zwischen den Molekeln Anziehungskräfte, so muss dadurch die lebendige Kraft der Molekeln erhöht werden, da in Folge der Anziehungskräfte ihre Geschwindigkeit vergrössert wird. Demnach wird die Zahl als auch die Wirkung der Stösse auf die Gefässwand grösser, mithin wird auch der Druck rascher wachsen, als nach dem BOYLE'schen Gesetz folgen würde. Da nun in Wirklichkeit das Gegenteil stattfindet, so haben wir es folgerichtig mit Abstossungskräften zu thun. VAN DER WAALS kam also nur deshalb auf das entgegengesetzte Resultat, weil er inconsequenter Weise zwei verschiedene Theorien durcheinander mengte.

Wie schon zu wiederholten Malen erwähnt wurde, gilt auch die VAN DER WAALS'sche Gleichung nur bis zu einem gewissen Grad des Druckes. Je grösser der Druck wird, desto bedeutender wird die Abweichung zwischen Rechnung und Beobachtung. Man hat daher in vielfacher Weise diese Formel zu verbessern gesucht, indem man für des Glied $\frac{a}{v^2}$ andere Formen wählte, wobei a gleichzeitig als Function der Temperatur aufgefasst wurde, während man für v^2 weniger einfache Functionen setzte. Doch haben alle diese Formeln keine genügende theoretische Begründung. So leiden z. B. alle an dem Fehler, dass b , welches bei uns als das vierfache Molekularvolumen angesehen wird, in den Gleichungen immer als Constante auftritt, was ja nur bei mässig dichten Gasen Berechtigung hat. Es sind daher die Zustandsgleichungen (s. Art. »Dämpfe«) mehr oder weniger als empirische Gleichungen anzusehen, so dass wir sie an diesem Ort übergehen können.

Für ideale Gase (s. pag. 541) fanden wir, dass der Spannungs- und der Ausdehnungscoefficient ein und dieselbe Grösse ist, welche von der Natur des Gases unabhängig ist. Bei constantem Volumen erhalten wir

$$p_t = p_0 (1 + \alpha t),$$

also

$$\alpha = \frac{p_t - p_0}{p_0 t}.$$

Nach Gleichung (20) hingegen ist

$$\left(p_t + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT = R_1 (1 + \alpha t).$$

wenn wir

$$R_1 = 273 R$$

setzen (pag. 540). Gleicherweise ist

$$\left(p_0 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R_1.$$

Subtrahiren wir beide Gleichungen von einander, so

$$(p_t - p_0)(v - b) = R_1 \alpha t = \left(p_0 + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) \alpha t,$$

daher

$$\frac{p_t - p_0}{p_0 t} = \left(1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right) \alpha = \alpha_p,$$

wenn wir jetzt analog dem früheren α_p den Spannungscoefficienten des Gases nennen.

Diese von VAN DER WAALS¹⁾ aus seiner Gleichung gezogene Folgerung sagt vor allem, dass der Spannungscoefficient bei constantem Volumen von der Tem-

¹⁾ Die Continuität etc., pag. 62.

peratur unabhängig ist. Natürlich ist diese Behauptung nur insofern aufrecht zu halten, als a für eine Constante gehalten werden kann. Wie schon früher erwähnt, ist das jedoch nur theilweise der Fall. CLAUSIUS¹⁾ z. B. nimmt direkt an, dass bei Kohlensäure

$$a = \frac{c}{T}$$

ist, wobei c constant ist. Doch genügt auch diese Annahme nicht allenthalben (s. Art. »BOYLE-MARIOTTE'sches Gesetz«). Aus der letzten Annahme geht hervor, dass sich mit wachsender Temperatur alle Gase dem idealen Zustand nähern müssen, indem dann

$$\frac{a}{p_0 v^2} = 0,$$

also

$$\alpha_p = a$$

wird, d. h. der Spannungscoefficient seinen idealen Werth erreicht.

Innerhalb jener Temperaturintervalle, für welche man a constant setzen kann, ist natürlich auch α_p bei constantem Volumen eine constante Grösse. Halten wir das Volumen nicht constant, so nimmt auch der Spannungscoefficient verschiedene Werthe an. Für jedes Gas ist jedoch

$$\alpha_p > a$$

und zwar um so mehr, je grösser a , aber auch je grösser p_0 , d. h. je dichter das Gas ist. Der Umstand, dass für Wasserstoff die Grösse a als verschwindend klein angesehen werden kann, bietet uns ein Mittel, den idealen Spannungscoefficienten a zu finden (s. a. a. O.).

Nicht so einfach wie der Spannungscoefficient lässt sich der Ausdehnungscoefficient α_v behandeln. Derselbe folgt aus der Gleichung

$$\frac{v_t - v_0}{v_0 t} = \alpha_v.$$

Diese Gleichung würde nun sehr complicirt, sobald wir den Werth von v_t und v_0 , wie er sich aus der VAN DER WAALS'schen Gleichung ergibt, einführen wollten, indem ja diese Gleichung für v vom dritten Grade ist. Für bestimmte Grenzen der Temperatur und des Druckes lassen sich jedoch Vereinfachungen einführen, so dass die Ausdrücke handlicher werden, und sich die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung nachweisen lässt. Für Wasserstoff z. B. wird, da $a = 0$ gesetzt werden kann,

$$\alpha_v = \left(1 - \frac{b}{v_0}\right) \alpha,$$

mithin

$$\alpha_v < \alpha_p.$$

Bei anderen Gasen findet das Gegentheil statt.

Wir haben bereits erwähnt, dass VAN DER WAALS, CLAUSIUS u. A. ihre Gleichungen nicht allein, wie es eigentlich von theoretischer Seite gefordert werden sollte, auf den Gaszustand bis zu einer gewissen Druckgrenze angewandt haben, sondern dass sie weiter gegangen sind und gezeigt haben, dass auch das Verhalten der Flüssigkeiten sich ähnlichen Gleichungen unterordnet, so dass man für den flüssigen und gasförmigen Zustand eine gemeinsame Gleichung, die sogen. Zustandsgleichung, aufstellen kann. Es ist zu bedauern, dass die Zustandsgleichung für den flüssigen Zustand nur empirische und nicht auch theoretische

¹⁾ Gasth., pag. 194.

Bedeutung hat, indem wir dann unmittelbar von der kinetischen Theorie der Gase zu jener der Flüssigkeiten übergehen könnten. Man hat aber vorläufig noch vielfach mit unüberwindbaren Hindernissen zu kämpfen, um eine in jeder Hinsicht exacte Theorie für die Zustandsgleichung aufzustellen. Die beiden Hauptursachen davon sind die Berechnung der mittleren Weglänge und die Erforschung der Kräfte, welche die Molekeln auf einander ausüben. Erstere gelang uns nur, wenn wir unter ein gewisses Volumen des Gases nicht herabgingen, letztere umgingen wir in der Art, dass wir für den Zuwachs an kinetischer Energie, welchen eine Molekel erlangt, wenn sie aus einem verdichteten Gas in ein sehr verdünntes übergeht, eine unendliche Reihe (19) von der Form

$$A = a_0 + \frac{a_1}{v} + \frac{a_2}{v^2} + \dots$$

bildeten, wo wir $a_0 = 0$ setzen und alle Glieder mit Ausnahme von $\frac{a_1}{v}$ und $\frac{a_2}{v^2}$ vernachlässigen konnten. Wird v immer kleiner, wie es beim Uebergang in den flüssigen Zustand der Fall ist, so werden natürlich die höheren Glieder der Reihe immer mehr ins Gewicht fallen. Gleichzeitig ist zu bedenken, dass a_1 , $a_2 \dots$ Functionen der Temperatur sind, für deren theoretische Bestimmung wir gar keinen Anhaltspunkt haben. Es ist also gar nicht abzusehen, wie wir uns auf diese Weise zur kinetischen Theorie der Flüssigkeiten Bahn brechen könnten. Wir wollen daher für diesen Fall eine ganz andere Methode der Entwicklung einschlagen.

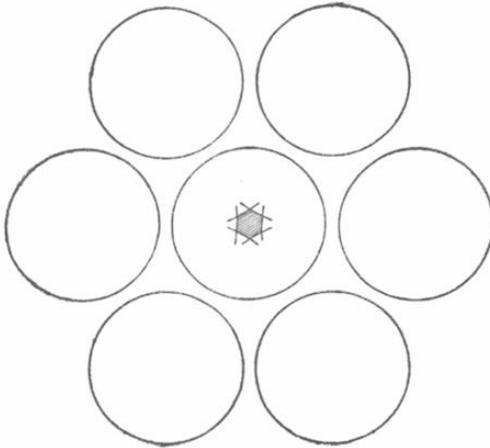
Wir betrachten vorläufig den flüssigen Zustand ohne jede Rücksicht auf den gasförmigen. In den Flüssigkeiten sind die Molekeln nahe aneinander liegend anzunehmen. Die fortschreitende Bewegung wird dadurch bedeutend gehemmt, so dass eine Molekel nur geringe Ortsveränderungen erfährt, während der Hauptantheil der Wärmebewegung in Schwingungen um die Gleichgewichtslage, Drehungen um den Schwerpunkt und intramolekularen Bewegungen besteht, das sind Bewegungen, welche die Atome einer Molekel gegeneinander ausführen. Wegen der kleinen gegenseitigen Entfernung der Molekeln muss in entsprechender Weise die mittlere Weglänge, für welche wir einen mathematischen Ausdruck suchen wollen, sehr klein ausfallen.

Wir müssen bei der Untersuchung der Flüssigkeiten von vornherein auf eine vollständig genaue Theorie verzichten, uns vielmehr damit begnügen, den flüssigen Zustand in seinen Hauptzügen zu charakterisiren, denn nur so ist es uns vorläufig möglich, einen Erfolg zu erzielen. Haben wir ja doch schon bei der Entwicklung der Theorie für die Abweichungen der Gase vom BOYLE-MARIOTTE-CHARLES-GAY-LUSSAC'schen Gesetz erfahren müssen, dass wir über eine bestimmte Grenze nicht mehr hinaus können, wollen wir nicht den theoretischen Werth unserer Formeln aufgeben. Indem wir uns dies vor Augen halten, wollen wir die mittlere Weglänge l der Molekeln in einer Flüssigkeit berechnen¹⁾.

»Vorausgesetzt, die Molekeln seien Kugeln, welche im flüssigen Zustand sehr nahe aneinanderliegen, so wird für die Berechnung der mittleren Weglänge nichts geändert, wenn wir annehmen, die in Betracht gezogene Molekel sei bloss ein materieller Punkt, während alle benachbarten Molekeln den doppelten Radius haben. Dies ist natürlich nur geometrisch denkbar, indem sich ja die einzelnen Kugeloberflächen der Nachbarmolekeln dann durchschneiden

¹⁾ Siehe G. JÄGER, Wien. Ber. 102, pag. 257.

und nur einen kleinen Raum übrig lassen, innerhalb dessen sich der Punkt bewegen kann. Dieser Raum kann aber durchschnittlich von der Kugelgestalt nicht sehr erheblich abweichen, wie man aus der Zeichnung (Fig. 568) ersieht, die einen Querschnitt des Molekelsystems veranschaulicht. In derselben ist der



(Ph. 568.)

schraffierte Theil der für die Bewegung des Punktes freie Raum. Wir suchen deshalb die mittlere Weglänge eines Punktes in einer Kugel, welche diesem Raum eingeschrieben ist. Dieselbe ist gleich der Summe sämtlicher Wege, welche der Punkt von einem bestimmten Punkt der Kugelfläche zu allen übrigen Punkten derselben zurücklegen kann, dividirt durch die Zahl dieser Wege«. Letztere müssen nach allen Richtungen gegen das Innere der Kugel gleichmässig vertheilt sein. »Ist daher M (Fig. 569) der Punkt, für welchen wir den

mittleren Weg, den er in der Kugel vom Radius a zurücklegen wird, berechnen wollen, so haben wir sämtliche a_1 zu addiren und durch die Zahl derselben zu dividiren. Denken wir uns nun, von M ausgehend, sämtliche möglichen Richtungen gezeichnet, so müssen dieselben im Raum gleichmässig vertheilt sein,

mithin die Oberfläche einer Kugel, welche wir um M als Mittelpunkt schlagen, in gleichmässig vertheilten Punkten treffen. Der Radius dieser Kugel sei R . MM' sei ein Durchmesser der anderen Kugel. Der Winkel ψ , welchen eine beliebige Bewegungsrichtung mit MM' einschliesst, steht dann mit dem Winkel φ in der Beziehung

$$2\psi + \varphi = \pi.$$

Nennen wir die Zahl der Radien, welche die Flächeneinheit der Kugelfläche vom Radius R treffen, N_1 , so ist die Gesamtzahl der in Betracht kommenden Radien

$$2\pi R^2 N_1.$$

Die Zahl der Radien, welchen ein bestimmtes a_1 entspricht, ist sodann durch

$$2\pi R^2 N_1 \sin \psi \, d\psi,$$

die Summe aller Weglängen a_1 mithin durch $2\pi R^2 a_1 N_1 \sin \psi \, d\psi = 4\pi R_2 a N_1 \cos \psi \sin \psi \, d\psi$ gegeben, indem nämlich

$$a_1 \sin \psi = a \sin \varphi,$$

also

$$a_1 = a \frac{\sin \varphi}{\sin \psi} = a \frac{\sin 2\psi}{\sin \psi} = 2a \cos \psi$$

ist. Integriren wir obigen Ausdruck von 0 bis $\frac{\pi}{2}$, so erhalten wir die Summe

aller möglichen Wege, welche, durch $2\pi R^2 N_1$ dividirt, den mittleren Weg ergibt. Wir erhalten mithin

$$l = \frac{4\pi R^2 a N_1 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos \psi \sin \psi d\psi}{2\pi R^2 N_1} = 2a \left[\frac{\sin^2 \psi}{2} \right]_0^{\frac{\pi}{2}} = a.$$

Beachten wir nun, dass alle Molekeln in Bewegung sind und führen wir dementsprechend, wie wir es schon früher (pag. 529) gelernt haben, die mittlere relative Geschwindigkeit der Molekeln gegen einander, deren Werth $\frac{3}{4}c$ ist, ein, so ergibt sich

$$l = \frac{3}{4} a,$$

wobei c die für alle Molekeln als gleich angenommene absolute Geschwindigkeit der progressiven Bewegung sein soll.

»Nun ist aber, wie man unmittelbar aus der Zeichnung ersieht,

$$a = d - 2r,$$

wenn d die Entfernung der Mittelpunkte zweier Molekeln und r der Radius derselben ist. Daher ist

$$l = \frac{3}{4} (d - 2r) = \frac{3}{4} d \left(1 - \frac{2r}{d} \right) = \frac{3}{4} d \left(1 - \sqrt[3]{\frac{b}{v}} \right), \quad (22)$$

wenn b das Volumen ist, welches die Molekeln thatsächlich mit Materie ausfüllen, v jenes, welches ihnen überhaupt zur Verfügung steht, da dann

$$\frac{(2r)^3}{d^3} = \frac{b}{v}.$$

Analog dem Vorgehen, welches wir für die Berechnung des Gasdruckes befolgt haben, wollen wir jetzt einen Ausdruck für die Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur der Flüssigkeiten suchen. Die Zahl der Zusammenstöße, welche eine Molekel in der Secunde erfährt, ist $\frac{c}{l}$. Denken wir uns wiederum die Molekel als Punkt, so haben wir erfahren, dass ihr zur Bewegung ein Kugelraum vom Radius a zur Verfügung steht. Die Fläche dieser Kugel ist demnach $4\pi a^2$, und wenn n Molekeln im Volumen v vorhanden sind, so ist $4\pi a^2 n$ die Gesamtfläche, auf welche unser Punkt treffen kann. Die Zahl der Stöße auf die Flächeneinheit verhält sich daher zur Gesamtzahl der Stöße wie Eins zur Gesamtfläche. Also ist die Zahl der Stöße einer Molekel auf die Flächeneinheit in der Secunde

$$\frac{c}{4\pi a^2 n l}.$$

Wir wissen bereits (s. pag. 537), dass jeder Stoss im Mittel eine Bewegungsgröße mc an die gestossene Wand abgibt, dass daher der Gesamtdruck der n Molekeln auf die Flächeneinheit

$$p = \frac{nmc^2}{4\pi a^2 n l}$$

sein wird. Nun ist aber

$$l = \frac{3}{4} a,$$

daher

$$p = \frac{mc^2}{3\pi a^3}.$$

Es handelt sich uns jetzt darum, für a einen entsprechenden Ausdruck zu finden. Wir wissen bereits, dass

also

$$a = d - 2r,$$

$$\frac{d}{2} = r + \frac{a}{2}.$$

Wenn jede Molekel als Radius anstatt r die Grösse $\frac{d}{2}$, d. h. die halbe mittlere Entfernung der Mittelpunkte zweier benachbarten Molekeln hätte, so würden unsere Molekeln das Volumen v gerade ausfüllen, da sich dann ihre Oberflächen berühren würden. Es ist daher

$$\frac{4\pi}{3} \left(r + \frac{a}{2} \right)^3 n = \frac{4\pi n r^3}{3} + 2\pi n r^2 a = v.$$

Die übrigen Glieder wollen wir vernachlässigen, da wir $\frac{a}{2}$ gegen r als klein annehmen. Setzen wir

$$\frac{4\pi n r^3}{3} = b,$$

so

$$2\pi n r^2 a = v - b$$

und

$$r = \sqrt[3]{\frac{3b}{4\pi n}},$$

also

$$a^3 = \left(\frac{v - b}{2\pi n r^2} \right)^3 = \frac{2(v - b)^3}{9\pi n b^2}$$

und daher

$$p = \frac{mc^2}{3\pi a^3} = \frac{3b^2 n mc^2}{2(v - b)^3}. \quad (23)$$

Es unterscheidet sich also die Gleichung (23) für Flüssigkeiten wesentlich von der entsprechenden Gleichung (17) für die Gase

$$p(v - b) = \frac{nmc^2}{3}.$$

Natürlich genügt Gleichung (23) den Thatsachen noch nicht, da wir die Kräfte, welche die Molekeln aufeinander ausüben, nicht in Betracht gezogen haben. Dieselben spielen hier genau dieselbe Rolle wie bei den Gasen. Wird nämlich ein Gas allmählich bis zur Flüssigkeit verdichtet, so ist die Wirkung der Kräfte zwischen den Molekeln keine andere, als dass die lebendige Kraft der Molekeln eine Aenderung erfährt, so dass wir, entsprechend der Gleichung (18), schreiben können

$$p = \frac{3b^2 n}{2(v - b)^3} (mc^2 + A), \quad (24)$$

wobei A jene Arbeit ist, welche die Molekularkräfte leisten, wenn die Molekel aus dem Innern der Flüssigkeit vollständig entfernt wird.

Es ergibt dies dieselbe Ueberlegung, welche wir schon früher bezüglich der Gase machten. Ja wir können die Zeichnung (Fig. 567), wie es STEFAN¹⁾ gethan hat, ohne weiteres auf Flüssigkeiten anwenden, wenn wir unter AB bezüglich $A'B'$ uns die jeweilige Oberfläche der Flüssigkeit vorstellen. Es folgt dann, dass, um eine Molekel aus dem Innern der Flüssigkeit an die Oberfläche zu schaffen, dieselbe Arbeit erfordert wird, welche man zum Transport der Molekel von der Oberfläche der Flüssigkeit in das Innere des darüber lagernden Dampfes benöthigt, wobei jedoch die Flüssigkeit als unzusammendrückbar angesehen werden muss, während der Dampf keine Abweichung vom BOYLE-CHARLES-

¹⁾ WIED. ANN. 22.

schen Gesetz aufweisen soll. Beides trifft natürlich nur angenähert zu. Nur im Sinne der Annäherung sind daher auch alle unsere Folgerungen aufzufassen.

Die Arbeitsgrösse A ist natürlich eine Function der Temperatur und des Volumens der Flüssigkeit. Schreiben wir etwa

$$A = - \frac{2(v-b)^3}{3b^2n} P, \quad (25)$$

wobei also P abermals eine entsprechende Function der Temperatur und des Volumens ist, so wird die Gleichung (24)

$$(p + P) = \frac{3b^2 n m c^2}{2(v-b)^3}. \quad (26)$$

Diese Gleichung hat eine gewisse Aehnlichkeit mit jener von VAN DER WAALS, wenn wir

$$P = \frac{a}{v^2}$$

setzen. P muss natürlich die Dimensionen eines Druckes haben, weshalb auch VAN DER WAALS $\frac{a}{v^2}$ den inneren Druck nennt, indem er die LAPLACE'sche Theorie der Capillarität (s. Art. »Capillarität«) adoptirt.

Wir haben eigentlich keine rechte Ursache, vom inneren Druck zu reden; denn das, was nach unserer Theorie, entsprechend den Thatsachen, in die Gleichung eingeführt wird, ist nicht die Grösse P , sondern A , d. i. eine Arbeitsgrösse. P fällt naturgemäss sehr gross aus. So erhält VAN DER WAALS¹⁾ für Aether 1310 Atm., für Alkohol 2330 bezüglich 2050, für Schwefelkohlenstoff 2975 Atm. Diese Zahlen können von vornherein natürlich nur als in der Grössenordnung zutreffend betrachtet werden, da ja die Anwendung der VAN DER WAALS'schen Gleichung für den flüssigen Zustand, vom theoretischen Standpunkt betrachtet, nicht mehr zulässig ist.

Wir wollen einen anderen Weg verfolgen, die Grösse des sogen. inneren Druckes zu berechnen. Nach STEFAN²⁾ kann man die Grundgleichung der Hydrostatik (s. diesen Art.) in die Form

$$dp = \rho S ds$$

bringen. » dp bedeutet die Zunahme des Druckes auf der Strecke ds , ρ die Dichte der Flüssigkeit, S die auf die Masseneinheit derselben in der Richtung von ds wirkende Kraft. Bezieht man die Gleichung auf eine endliche Strecke zwischen zwei Punkten M_1 und M_2 , in welchen der Druck die Werthe p_1 und p_2 hat, so verwandelt sich dieselbe unter der Voraussetzung, dass ρ constant ist, in

$$p_2 - p_1 = \rho A',$$

und bedeutet A' die Arbeit, welche die in der Flüssigkeit wirkenden Kräfte bei der Ueberführung der Masseneinheit aus dem Punkt M_1 in den Punkt M_2 leisten. Liegt M_1 in der ebenen Oberfläche der Flüssigkeit, M_2 im Innern derselben, so ist, wenn von äusseren Kräften abgesehen wird, A' die Arbeit, welche die Molekularkräfte leisten, wenn die Masseneinheit aus der Oberfläche in das Innere der Flüssigkeit versetzt wird, oder auch die Arbeit, welche aufgewendet werden muss, wenn die Masseneinheit aus dem Inneren der Flüssigkeit in die Oberfläche gebracht wird.« In dieser Bedeutung wollen wir A' künftig gebrauchen.

¹⁾ Die Continuität etc., pag. 105.

²⁾ WIED. Ann. 22, pag. 658.

Ist a die Arbeit, welche geleistet werden muss, um eine Molekel aus dem Inneren in die Oberfläche zu bringen, so ändert sich a mit der Temperatur proportional A , wenn wir, was für genügend niedrige Temperaturen erlaubt ist, die Aenderung von ρ vernachlässigen. a ist aber auch proportional der Capillaritätsconstanten, d. i. jener Arbeit, welche nothwendig ist, um die Oberfläche der Flüssigkeit um die Flächeneinheit zu vergrößern¹⁾. Daher ist

$$a = a_0(1 - \varepsilon t)$$

und

$$A' = A_0'(1 - \varepsilon t),$$

wenn wir mit ε den Temperaturcoefficienten der Capillaritätsconstanten, mit a_0 und A_0' die entsprechenden Werthe für die Temperatur 0° bezeichnen.

Ist der äussere Druck p_1 , unter welchem die Flüssigkeit steht, wie es gewöhnlich der Fall ist, klein, so können wir p_1 gegen p_2 vernachlässigen und erhalten dann für den inneren Druck

$$P = \rho A_0'(1 - \varepsilon t) = P_0(1 - \varepsilon t).$$

Auf Grund der berechtigten Vernachlässigung wird dann Gleichung (26)

$$P_0(1 - \varepsilon t) = \frac{3b^2 n m c^2}{2(v - b)^3} = \frac{C(1 + \alpha t)}{(v - b)^3},$$

wenn wir

$$C = \frac{3b^2 n m c_0^2}{2}$$

setzen. Daraus folgt

$$(v - b)^3 = \frac{C}{P_0} \cdot \frac{1 + \alpha t}{1 - \varepsilon t}.$$

Diese Gleichung giebt uns die Beziehung zwischen dem Volumen und der Temperatur einer Flüssigkeit, sie lehrt uns gleichzeitig das Molekularvolumen b und den inneren Druck P kennen, da wir ja die Grösse $n m c_0^2$ aus dem BOYLE-MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz erhalten, wenn wir entsprechend der Regel von AVOGADRO $n m$ gleich dem Molekulargewicht der Flüssigkeit nehmen.

Thatsächlich schliesst sich unsere Gleichung, was die Beziehung zwischen Volumen und Temperatur der Flüssigkeiten betrifft, soweit es die gemachten Vernachlässigungen erwarten lassen, den Beobachtungen an. Auch für die Grösse des inneren Druckes erhalten wir Werthe, welche zwar kleiner als die VAN DER WAALS'schen sind, aber in der Grössenordnung mit diesen übereinstimmen.

Wichtiger als der sogen. innere Druck erscheint nach unserer Theorie, welche ja eine kinetische ist, die progressive Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmolekeln. Nennen wir dieselbe c_1 , so ist sie nach Gleichung (24) durch

$$m c_1^2 = m c^2 + A$$

gegeben, woraus nach Gleichung (25)

$$c_1^2 = c^2 - \frac{2(v - b)^3}{3b^2 n m} P$$

folgt. Es ist also c_1^2 gegen c^2 sehr klein. Ja wir können ohne Weiteres, wie wir früher den äusseren Druck gegenüber dem inneren vernachlässigt haben, jetzt die Grösse c_1^2 , d. h. das mittlere Quadrat der Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmolekeln gegenüber jenem der Dampfmolekeln vernachlässigen.

Wir müssen demnach annehmen, dass die Energie der fortschreitenden Bewegung der Molekeln bei der Condensation eines Dampfes fast vollständig in Wärme umgewandelt wird, die demnach einen Hauptbestandtheil der Verdampfungswärme ausmachen wird. Mit zunehmender Temperatur wächst c_1^2 viel

¹⁾ Siehe G. JÄGER, Wien. Ber. 99, pag. 867; 101, pag. 920.

rascher als c^2 , welches proportional der absoluten Temperatur ist. Das raschere Wachstum von c_1^2 geht schon daraus hervor, dass bei der kritischen Temperatur (siehe Art. mechanische Wärmetheorie)

$$c_1^2 = c^2$$

werden muss.

Nennen wir den Compressionscoefficienten einer Flüssigkeit (siehe Art. Hydrostatik) κ , so ist

$$v = v' (1 - \kappa p),$$

unter v und v' wiederum die entsprechenden Flüssigkeitsvolumina und unter p den Druck verstanden. Aus Gleichung (26) erhalten wir

$$(v - b)^3 = \frac{3b^2 n m c^2}{2(p + P)} = \frac{3b^2 n m c^2}{2P \left(1 + \frac{p}{P}\right)} = \frac{3b^2 n m c^2}{2P} \left(1 - \frac{p}{P}\right),$$

also

$$v - b = \sqrt[3]{\frac{3b^2 n m c^2}{2P}} \left(1 - \frac{p}{3P}\right)$$

indem p gegen P eine sehr kleine Grösse ist, so dass alle Glieder höherer Ordnung vernachlässigt werden können. Nach dieser Gleichung ist nun

$$v' = b + \sqrt[3]{\frac{3b^2 n m c^2}{2P}}.$$

Wir können daher schreiben

$$v = v' \left(1 - \frac{\sqrt[3]{\frac{3b^2 n m c^2}{2P}}}{3Pv'} p\right) = v' \left(1 - \frac{v' - b}{3Pv'} p\right),$$

woraus

$$\kappa = \frac{v' - b}{3Pv'} \quad (27)$$

und

$$P = \frac{v' - b}{3\kappa v'}$$

folgt. Da aber v und v' nur wenig von einander verschieden sind, so ist es erlaubt,

$$P = \frac{v - b}{3\kappa v}$$

zu setzen. Auch nach dieser Formel erhalten wir für den inneren Druck Werthe, welche sich der Grössenordnung nach mit jenen der früheren Methoden vollständig decken.

Wir wissen (siehe pag. 556), dass

$$P = P_0 (1 - \varepsilon t)$$

ist, weshalb wir nach Gleichung (27)

$$\kappa = \frac{v - b}{3v P_0 (1 - \varepsilon t)}$$

setzen können. Da $v - b$ mit zunehmender Temperatur wächst, ferner ε immer positiv ist, so folgt daraus, wie es auch thatsächlich der Fall ist, dass κ mit wachsender Temperatur sehr rasch zunimmt.

Weiteres über die kinetische Theorie der Flüssigkeiten werden wir später bei den entsprechenden einschlägigen Kapiteln der Theorie der Gase kennen lernen.

Anmerkung. Zur Literatur obigen Gegenstandes sei noch angeführt:

O. E. MEYER, de gasorum theoria, Vratisl. 1866.

J. C. MAXWELL, Phil. Mag. (4) 35, pag. 195. 1868.

- L. PFAUNDLER, Wien. Ber. (2) 63, pag. 159—169; POGG. Ann. 144, pag. 428—438. 1871.
 v. LANG, Wien. Ber. 64, pag. 485. 1871; POGG. Ann. 145, pag. 290.
 A. NAUMANN, LIEB. Ann. Suppl. 7, pag. 339—348; Ber. d. chem. Ges. 3, pag. 862—867;
 4, pag. 22—25, 270—273; 2, pag. 690—693. 1870; Phil. Mag. (4) 39, pag. 317—320. 1870.
 J. THOMSON, Ber. d. chem. Ges. 3, pag. 828—830, 949—955; 4, pag. 183—186, 395—
 596. 1870.
 ZÖPFRITZ, LIEB. Ann. suppl. 7, pag. 348—354; 154, pag. 135—137. 1870.
 LOTHAR MEYER, Ber. d. chem. Ges. 4, pag. 25—32. 1870.
 R. A. MEES, Ber. d. chem. Ges. 4, pag. 196—199, 842. 1870.
 FR. MOHR, Ber. d. chem. Ges. 4, pag. 78—84, 491—501. 1870.
 BLASERNA, Ber. d. chem. Ges. 4, pag. 413. 1870.
 D. J. KORTEWEG, Arch. néerl. 12, pag. 254—261. 1877; WIED. Ann. 12, pag. 136—146.
 1881; Nat. 45, pag. 277. 1892.
 H. A. LORENTZ, WIED. Ann. 12, pag. 127—136, 660—661. 1881.
 E. H. AMAGAT, Compt. rend. 94, pag. 847—851. 1882.
 G. KREBS, WIED. Ann. 22, pag. 295—303. 1884.
 L. BOLTZMANN, Wien. Ber. 94 (2), pag. 613—643, 891—918; Phil. Mag. (5) 23,
 pag. 305—333. 1887.
 TAIT, Phil. Mag. (5) 23, pag. 433—434; Trans. Roy. Soc. Edinb. 36, pag. 257—272. 1891.
 C. J. KOOL, Arch. de Genève 27, pag. 474—476; 28, pag. 72—74. 1892.
 F. RICHARZ, WIED. Ann. 48, pag. 467—492. 1893.
 N. N. PIROGOW, Zeitschr. f. Math. und Phys. 37, pag. 257—290. 1892.
 L. NATANSON, Arch. des sciences phys. et. nat. (3) 28, pag. 112—122. 1892.
 Siehe ferner das Kapitel: Eigenschaften der Molekeln.

Specifische Wärme.

Indem wir unter der in einem Körper enthaltenen Wärmemenge nichts anderes als die Summe der kinetischen Energien seiner kleinsten Theilchen verstehen, können wir uns nach der kinetischen Theorie ohne Weiteres über die in einem Gase vorhandene Wärmemenge eine Vorstellung machen. Betrachten wir die Masseneinheit des Gases, so wird in der Gleichung (13)

$$nm = 1,$$

daher

$$pv = \frac{c^2}{3},$$

mithin die gesammte im Gas enthaltene kinetische Energie

$$\frac{c^2}{2} = \frac{3}{2}pv.$$

Nun ist aber (pag. 540)

$$\frac{c^2}{2} = \frac{c_0^2}{2}(1 + \alpha t),$$

wenn $\frac{c_0^2}{2}$ die kinetische Energie bei der Gefrieretemperatur des Wassers ist. Mithin ist

$$\frac{c_0^2 \alpha}{2}$$

jene Energiemenge, um welche die gesammte kinetische Energie des Gases bei einer Temperaturerhöhung von 1° C. zunimmt. Lassen wir dabei das Volumen v constant, so entspricht diese Energiemenge der zugeführten Wärmemenge, indem letztere lediglich zur Energieerhöhung des Gases verwendet wird. Das ist aber nichts anderes als die specifische Wärme des Gases bei constantem Volumen. Dieselbe ist demnach

$$\gamma = \frac{c_0^2 \alpha}{2A} = J\alpha \frac{c_0^2}{2},$$

wenn wir das mechanische Wärmeäquivalent mit A und den reciproken Werth davon, d. i. das calorische Arbeitsäquivalent, mit J bezeichnen (siehe Art. Mechanische Wärmetheorie). Dieses Resultat fand auf ähnlichem Weg schon JOULE¹⁾.

Führen wir unserem Gase Wärme zu und lassen dabei den Druck constant, so erhalten wir für das Volumen

$$v = v_0(1 + \alpha t).$$

Die Zunahme des Volumens für 1° Temperaturerhöhung ist demnach $v_0 \alpha$. Dabei hat das Gas den äusseren Druck p , unter welchem es steht, zu überwinden, infolgedessen die Arbeit

$$p v_0 \alpha$$

zu leisten. Wenn wir demnach die Temperatur der Masseneinheit Gas unter constantem Druck um 1° erhöhen, so haben wir nicht nur die Wärmemenge

$$\gamma = J \alpha \frac{c_0^2}{2},$$

sondern auch noch die Wärmemenge

$$J p v_0 \alpha$$

zuzuführen. Die gesammte zugeführte Wärmemenge ist also

$$\Gamma = J \alpha \frac{c_0^2}{2} + J p v_0 \alpha = J \alpha \frac{c_0^2}{2} + J \alpha \frac{c_0^2}{3} = \frac{5}{3} J \alpha \frac{c_0^2}{2},$$

indem ja

$$p v_0 = \frac{c_0^2}{3}$$

ist. Daraus folgt für das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen

$$\frac{\Gamma}{\gamma} = \frac{5}{3}.$$

Da nun für zwei verschiedene Gase (s. pag. 540) bei derselben Temperatur

$$\frac{m c^2}{2} = \frac{m_1 c_1^2}{2}$$

ist, so heisst das: Im gasförmigen Zustand hat eine jede Molekel dieselbe specifische Wärme. In Folge der Regel von AVOGADRO können wir dies auch so ausdrücken: Die Wärmecapacitäten der Gase sind verkehrt proportional den Molekulargewichten, oder: Bezogen auf gleiche Volumina ist für alle Gase die specifische Wärme gleich. Es ist das ein Analogon zum DULONG-PÉTRT'schen Gesetz, welches für feste Körper aussagt, dass für alle Atome die specifische Wärme dieselbe sei. (S. Art. specifische Wärme). Um jedoch etwaigen Missverständnissen vorzubeugen, sei gleich hier erwähnt, dass das bisher Gesagte nur bei jenen Gasen gültig ist, deren Molekeln keine andere Bewegungsform als die fortschreitende besitzen. Solche Molekeln nennen wir dann einatomige Molekeln, wie sie sich z. B. im Dampf des Quecksilbers, des Cadmiums Argons und Heliums vorfinden.

Darum hat auch CLAUSIUS²⁾ einen Unterschied zwischen der Gesamtenergie H und der Energie der fortschreitenden Bewegung K der Molekeln gemacht. Molekeln nämlich, welche aus mehr als einem Atom bestehen, besitzen neben der Energie der fortschreitenden Bewegung noch jene, welche ihren Sitz in der Rotation der Atome um den gemeinsamen Schwerpunkt und Schwingungen gegen denselben hat. Wenn wir daher alles auf die Masseneinheit des Gases beziehen, so müssen wir

¹⁾ Phil. Mag. (4) 14, pag. 215.

²⁾ POGG. Ann. 100, pag. 377.

$$K = J\alpha \frac{c_0^2}{2},$$

hingegen

$$\gamma = \frac{J\alpha c_0^2}{2} + k = H$$

setzen, wobei k jener Betrag der spezifischen Wärme ist, welcher von der Energie der Atome in Folge der Schwingungen gegeneinander und der Rotation der Molekeln herrührt. Es ist dann weiter

$$\Gamma = \gamma + Jpv_0\alpha = \frac{5}{3} \frac{J\alpha c_0^2}{2} + k.$$

Aus diesen Gleichungen findet man leicht

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2} \left(\frac{\Gamma}{\gamma} - 1 \right). \quad (28)$$

Beziehen wir die spezifische Wärme anstatt auf die Gewichtseinheit auf die Volumeneinheit und nennen wir sie, entsprechend dem früheren, Γ_1 , bezügl. γ_1 , so folgt

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2} \frac{\Gamma_1 - \gamma_1}{\gamma_1}.$$

Da nun alle Gase denselben Ausdehnungscoefficienten haben, und sich die beiden spezifischen Wärmen nur um die in Wärmemaass ausgedrückte äussere Arbeit unterscheiden, welche die Gase bei constantem Druck in Folge der Temperaturerhöhung um 1° zu leisten haben, so ist $\Gamma_1 - \gamma_1$ für alle Gase ein und dieselbe Grösse. Mithin ist das Verhältniss $\frac{K}{H}$ der nach der Volumeneinheit gerechneten wahren spezifischen Wärme der Gase umgekehrt proportional, wenn wir unter der wahren spezifischen Wärme jene bei constantem Volumen verstehen.

Schreiben wir die Gleichung (28) in der Form

$$\frac{\Gamma}{\gamma} = 1 + \frac{2}{3} \frac{K}{H}.$$

und überlegen wir, dass $\frac{K}{H}$ zwischen Null und Eins liegen muss, so folgt

$$1 < \frac{\Gamma}{\gamma} < \frac{5}{3}.$$

Diese Folgerung hat sich thatsächlich in allen Fällen bestätigt. Den grössten Werth, d. i. $\frac{5}{3}$ erhält $\frac{\Gamma}{\gamma}$, wie bereits nachgewiesen wurde, für einatomige Molekeln, da für dieselben

$$K = H$$

wird. Für zweiatomige Molekeln ergibt die Beobachtung (s. Art. spezifische Wärme der Gase) für $\frac{\Gamma}{\gamma}$ Werthe, welche wenig von 1.4 abweichen. Für drei- und mehratomige Molekeln lassen sich keine Gesetzmässigkeiten mehr erkennen.

Es ist natürlich nicht schwer, die relative Energiemenge zu bestimmen, welche einem Atom zukommt, indem man K von H subtrahirt und durch die Zahl der Atome einer Molekel dividirt. Man fand so z. B., dass die Energie eines Atoms immer kleiner als die Energie der fortschreitenden Bewegung einer Molekel ist.

Der Umstand, dass für Gase mit zweiatomigen Molekeln das Verhältniss der spezifischen Wärme eine ziemlich constante Grösse ist, war verlockend, dieses

Verhältniss theoretisch zu begründen. Wir wollen darauf verzichten, die dahingehenden Untersuchungen wiederzugeben, indem ja hier doch Theorie und Beobachtung nur mangelhaft oder gar nicht übereinstimmen, und die verschiedenen Theorien in der Regel sehr gezwungen sind. Es genüge daher bezüglich des Näheren auf folgende Arbeiten hinzuweisen:

L. BOLTZMANN, Wien. Ber. 63 (2), pag. 397. 1871.

OTTO PILLING, Ueber die Beziehungen der Wärmecapacität der Gase zu den zwischen Atomen wirkenden Kräften. Jena 1876.

H. F. EDDY, Soc. Proc. Ohio Mech. Inst. 1883, pag. 26—43.

VIOLI, Atti R. dei Lincei (3) Trans. 7, pag. 112—119. 1883.

G. DE FRANCHIS, Atti R. Acc. dei Lincei (4) 1, pag. 203—210, 331—335, 371—374 1885.

CHARLES V. BURTON, Phil. Mag. (5) 24, pag. 166—167. 1887.

Dissociation.

Haben wir ein Gas mit mehratomigen Molekeln, so setzt sich die Energie einer Molekel, wie wir bereits wissen, aus der Energie der fortschreitenden Bewegung, jener der Rotation der Molekeln und der Atomenergie zusammen, wenn wir unter letzterer jene Energie verstehen, welche aus der schwingenden Bewegung der Atome von und gegen den Schwerpunkt der Molekel resultirt. Jeder Theil der Energie wächst mit der Temperatur. Folglich müssen die Atome in Folge der wachsenden Rotation eine immer grössere Fliehkraft, in Folge der Bewegung gegen den gemeinsamen Schwerpunkt eine immer grössere Lockerung in ihrem Zusammenhalt erlangen, da wir die Kräfte, welche die Atome in der Molekel zusammenhalten, nicht als unendlich gross ansehen können. Demnach muss mit steigender Temperatur schliesslich der Fall eintreten, dass der Zusammenhalt der Atome vollständig aufgehoben wird, dass sich die Molekel zerlegt. Wenn wir also die Temperatur eines Gases mit mehratomigen Molekeln immer mehr steigern, so wird sich in Folge des Vertheilungsgesetzes der Geschwindigkeiten ein immer grösserer Theil der Gasmolekeln zerlegen. Es wird die Zahl der freien Molekeln eine immer grössere werden, was zur Folge hat, dass der Druck des Gases in rascherem Maass wachsen muss, als es das BOYLE-MARIOTTE-GAY LUSSAC'sche Gesetz erwarten lässt. Es lässt sich an vielen Gasen ferner nachweisen, dass eine derartige Zerlegung der Molekeln nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Druck, unter welchem sich das Gas befindet, abhängig ist. Dieser Einfluss ist derart, dass sich eine Molekel um so leichter zerlegt, je geringer der Druck ist. Es haben daher die Stösse, welche eine Molekel von den anderen erfährt, eine zusammenhaltende Wirkung für die Atome, die natürlich um so grösser ist, je zahlreicher die Stösse erfolgen, d. h. je dichter das Gas ist. Man pflegt diese Erscheinung der Zerlegung von Gasmolekeln mit dem Namen »Dissociation der Gase« zu belegen (s. Art. Dämpfe). Wie aus dem früheren hervorgeht, muss die kinetische Theorie vollständigen Aufschluss über den Vorgang der Dissociation geben können.

In der allgemeinsten und ausführlichsten Form hat die Theorie der Dissociation L. BOLTZMANN¹⁾ entwickelt. Derselbe geht von der Ansicht aus, dass die zu einer Molekel gehörigen Atome als nicht dissociirt anzusehen sind, sobald der Raum, innerhalb dessen sie sich befinden, eine bestimmte Grösse nicht überschreitet. Die Wahrscheinlichkeit, mit welcher dies stattfindet, lässt sich unter Zuziehung der Geschwindigkeit und der chemischen Anziehung der

¹⁾ WIED. Ann. 32, pag. 39.

Molekeln berechnen, woraus dann der Grad der Dissociation hergeleitet werden kann.

L. NATANSON¹⁾ geht folgendermaassen vor: »Die Bedingungen dafür, dass ein Molekül entsteht, wenn zwei Atome zusammentreffen, wird, je nach den über die gegenseitige Einwirkung der Atome angenommenen Voraussetzungen, sehr verschieden sein. Als Hypothese (α) wollen wir jene Annahme bezeichnen, woraus sich in Bezug auf den Verlauf eines Zusammenstosses zweier Atome zwei entgegengesetzte Fälle ergeben: entweder ist der Zusammenstoss ein »associirender« (die Bewegung wird in eine stationäre umgewandelt, ein Molekül wird gebildet) oder ein »normaler« (die Atome gehen sogleich und von selbst auseinander), wie solche von den Molekülen gewöhnlicher Gase beständig ausgeführt werden. Mit dieser Hypothese (α) müssen wir natürlich zugleich annehmen, dass ein Molekül, welches einmal entstanden ist, nicht von selbst zerfallen kann, dass dies nur durch äussere Einwirkung geschehen kann. Als Hypothese (β) wollen wir dagegen jede Annahme bezeichnen, wonach der obige Unterschied fehlt: zwei zusammentreffende Atome gehen immer über kurz oder lang von selbst auseinander. Es kann nur der Zeitraum, während dessen sie ein System bilden, je nach den Umständen der Bewegung verschieden gross ausfallen. Als dann ist zwischen einem Zusammenstoss und der Bildung eines Moleküls keine scharfe Grenze vorhanden: während der Zeitdauer des Zusammenstosses bilden eben die Atome ein Molekül. Dann ist jeder Zusammenstoss ein associirender, jedes Molekül muss eine gewisse Zeit existiren und dann von selbst zerfallen.« Wir sehen, dass die Hypothese (β) nur in anderen Worten die Ansicht BOLTZMANN's wiedergiebt. Beide Hypothesen kleidet NATANSON in mathematische Formeln, gelangt jedoch für die Abhängigkeit der Dissociation von der Temperatur zu solch verwickelten Ausdrücken, dass es einen nicht abzusehenden Zeitaufwand kosten würde, die Formeln an einem Beispiel zu verificiren. Er begnügt sich deshalb auch damit, für die extremen Fälle einer sehr niedrigen und einer sehr hohen Temperatur zu zeigen, dass in dem einen Fall keine, im anderen vollständige Dissociation eintritt.

Wenn wir daher eine praktisch brauchbare Theorie haben wollen, so bleibt uns wiederum nichts anderes übrig, als zu Gunsten der Einfachheit auf die vollkommene Strenge zu verzichten. Zu dem Zweck wollen wir von folgender Ueberlegung ausgehen²⁾. Wir nehmen an, dass die Dissociation einer Molekel an eine ganz bestimmte Temperatur gebunden ist. Sobald also die kinetische Energie einer Molekel eine gewisse Grösse übersteigt, wird sie in ihre Theilmolekeln zerfallen. Nach dem Zerfall wird jedoch die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung einer jeden Theilmolekel kleiner sein als jene der undissociirten Molekel, oder was dasselbe ist, nach der Dissociation wird sich im Allgemeinen die Theilmolekel auf einer niedrigeren Temperatur als der Dissociationstemperatur befinden. Um daher das Gas auf constanter Temperatur zu erhalten, ist es nothwendig, eine gewisse Wärmemenge zuzuführen, welche man die Dissociationswärme nennt.

Sollen sich die dissociirten Molekeln wieder zu ursprünglichen vereinigen, so muss ihnen die Dissociationswärme erst entzogen, d. h. ihre Temperatur muss erst um eine ganz bestimmte Grösse herabgesetzt werden. So oft also in einem theilweise dissociirten Gas eine undissociirte Molekel die Dissociations-

¹⁾ WIED. Ann. 38, pag. 288.

²⁾ Siehe G. JÄGER, Wien. Ber. 100, pag. 1183. 1891; 104 (2), pag. 671--679. 1895.

temperatur erreicht, wird sie sich in ihre Theilmolekeln zerlegen, und so oft die Theilmolekeln bei der entsprechend niedrigeren Temperatur zusammen treffen, werden sie sich zu einer Molekel vereinigen. Treffen bei einer bestimmten mittleren Temperatur des Gases beide Fälle während derselben Zeit gleich oft ein, so haben wir einen stationären Zustand, und es ist damit der Grad der Dissociation bei der bewussten Temperatur defnirt.

Wir wollen die Zahl der nicht dissociirten Molekeln, welche in der Masseneinheit des Gases enthalten sind, N_1 nennen. Die Zahl der dissociirten sei im nicht dissociirten Zustand N_2 . Zerlegt sich also bei der Dissociation jede Molekel in zwei neue (nur diesen Fall wollen wir untersuchen), so ist die Gesamtzahl der in der Masseneinheit des theilweise zerlegten Gases vorhandenen freien Molekeln

$$N_1 + 2N_2.$$

Wir setzen nun weiter voraus, dass die Theilmolekeln untereinander gleichartig seien, wie es etwa bei der Untersalpetersäure, dem Joddampf und vielen anderen Gasen der Fall ist.

Hat das MAXWELL'sche Vertheilungsgesetz der Geschwindigkeiten für ideale Gase seine Giltigkeit, so muss es angenähert auch für gewöhnliche Gase gelten. Deshalb wollen wir es auch ohne weiteres als gültig in unsere Rechnung einführen. Nach demselben ist von N Molekeln die Zahl derjenigen, welche sich mit einer zwischen c und $c + dc$ liegenden Geschwindigkeit bewegen,

$$v = \frac{4N}{\sqrt{\pi}\gamma^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{\gamma^2}} dc.$$

(siehe den Ausdruck (3), pag. 523). Wir setzen hier für das sich in der ursprünglichen Formel befindliche α den Buchstaben γ , weil wir im Späteren unter α den Ausdehnungscoefficienten der Gase verstehen wollen.

Ist die mittlere Geschwindigkeit einer Molekel \bar{c} , die mittlere Weglänge l , so ist $\frac{\bar{c}}{l}$ die Zahl der Zusammenstöße einer, $\frac{N\bar{c}}{l}$ die sämmtlicher Molekeln. Es erlangen daher in der Secunde

$$\frac{4N\bar{c}}{\sqrt{\pi}l\gamma^3} c^2 e^{-\frac{c^2}{\gamma^2}} dc$$

Molekeln eine Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$. Ist die Geschwindigkeit, welche der Dissociationstemperatur entspricht, c_1 , so werden alle Molekeln, für welche

$$c > c_1$$

ist, sich zerlegen. Der zuletzt gefundene Ausdruck giebt daher auch die Zahl der Molekeln von entsprechender Geschwindigkeit an, welche sich in der Zeiteinheit zerlegen.

Wir hatten mehrmals schon Gelegenheit, darauf hinzuweisen, dass es für alle Resultate, welche nur einen Mittelwerth der Geschwindigkeit enthalten, von keinem erheblichen Einfluss ist, ob wir von vornherein allen Molekeln dieselbe Geschwindigkeit zuschreiben, oder das MAXWELL'sche Vertheilungsgesetz annehmen. Diesmal wollen wir den entgegengesetzten Weg einschlagen und in unsere Formel anstatt der mittleren Geschwindigkeit \bar{c} die wirkliche c einsetzen. Führen wir noch die neue Veränderliche

$$x = \frac{c}{\gamma}$$

ein, so erhalten wir für obigen Ausdruck

$$\frac{4N\gamma}{\sqrt{\pi}l} x^3 e^{-x^2} dx.$$

Wir haben bereits (pag. 561) erwähnt, dass die Dissociation auch von der Dichte des Gases abhängt; denn wenn wir auch annehmen müssen, dass bei einem genügend starken Stoss eine undissocierte Molekel zerfällt, so kann dieser Zerfall durch nachfolgende Stösse verhindert werden, und zwar um so sicherer, je rascher die Stösse aufeinander folgen, d. h. je kleiner die mittlere Weglänge l ist. Wir wollen dies dadurch in Rechnung ziehen, dass wir die Zahl der sich zerlegenden Molekeln der Weglänge l proportional setzen. Es wird dann unsere Formel für die Zahl der in der Zeiteinheit dissociirten Molekeln

$$\frac{4aN\gamma}{\sqrt{\pi}} x^3 e^{-x^2} dx.$$

wobei a der entsprechende Proportionalitätsfaktor ist.

Entspricht der Dissociationstemperatur die Geschwindigkeit x_1 , so ergibt sich für die Zahl sämtlicher Molekeln, welche sich in der Zeiteinheit zerlegen

$$\frac{4aN_1\gamma}{\sqrt{\pi}} \int_{x_1}^{\infty} x^3 e^{-x^2} dx = \frac{2aN_1\gamma}{\sqrt{\pi}} (x_1^2 + 1) e^{-x_1^2}. \quad (29)$$

Wir haben hier nach der obigen Annahme

$$N = N_1$$

gesetzt, welches die Zahl der nicht dissocierten Molekeln bedeutet. Die Formel (29) ist natürlich nicht strenge begründet, doch wird das schliessliche Resultat unsere Annahmen rechtfertigen.

Wir wissen, dass γ die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Gasmolekeln ist. Wir können es daher durch

$$\gamma = \gamma_0 \sqrt{1 + \alpha t}$$

darstellen, wenn γ_0 die wahrscheinlichste Geschwindigkeit bei der Temperatur des schmelzenden Eises ist. Nach dem obigen ist dann

$$x_1 = \frac{c_1}{\gamma} = \frac{c_0 \sqrt{1 + \alpha t_1}}{\gamma_0 \sqrt{1 + \alpha t}},$$

wobei jetzt unter t_1 die Dissociationstemperatur einer Molekel zu verstehen ist.

Es handelt sich jetzt darum, einen Ausdruck für die Zahl der in der Zeiteinheit von neuem sich bildenden Molekeln zu finden. Nach den bereits gemachten Auseinandersetzungen ist eine solche Neubildung nur möglich, wenn zwei zusammentreffende Theilmolekeln eine gewisse Geschwindigkeit — wir wollen sie ξ nennen — nicht überschreiten. Ist die Zahl der Zusammenstösse einer Theilmolekel mit den übrigen gleichartigen Molekeln C , so ist wiederum nach dem MAXWELL'schen Gesetz die Zahl jener Stösse, durch welche die Molekel eine Geschwindigkeit erlangt, welche zwischen 0 und ξ liegt, gleich

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} C \int_0^{\xi} x^2 e^{-x^2} dx,$$

die Wahrscheinlichkeit aber, dass die zweite Molekel ξ nicht übersteigt, ist

$$\frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\xi} x^2 e^{-x^2} dx.$$

Das Produkt beider Wahrscheinlichkeiten giebt somit an, wie oft in der Zeiteinheit eine Theilmolekel mit einer anderen zu einer ursprünglichen Molekel sich zu vereinigen in die Lage kommt. Multipliciren wir dieses Produkt noch

mit der halben Anzahl der überhaupt vorhandenen Theilmolekeln, so erhalten wir die Zahl der in der Zeiteinheit sich neu bildenden Molekeln. Die Zahl der vorhandenen Theilmolekeln bezeichnen wir oben mit $2N_2$; demnach ist die Zahl der in der Zeiteinheit sich neu bildenden Molekeln

$$\frac{16}{\pi} N_2 C \left[\int_0^{\xi} x^2 e^{-x^2} dx \right]^2.$$

$$C = \sqrt{2} N \pi \sigma^2 \bar{c} = 2\sqrt{2\pi} N \sigma^2 \gamma$$

(s. pag. 532), da (pag. 524)

$$\bar{c} = \frac{2\gamma}{\sqrt{\pi}}$$

ist. Wenden wir diese Formeln auf unsern Fall an, so haben wir zu beachten, dass

$$N = \frac{2N_2}{v}$$

zu setzen ist, wenn v das Volumen der Masseneinheit des Gases bedeutet, dass ferner der neue Werth von γ , welchen wir γ' nennen wollen, mit dem alten γ in der Beziehung

$$\gamma' = \gamma\sqrt{2}$$

steht, da ja die Masse der nicht dissociirten Molekel die doppelte einer dissociirten ist, so dass

$$2m\gamma^2 = m\gamma'^2$$

wird. Mit Berücksichtigung alles dessen ergibt sich für die Zahl der sich neu bildenden Molekeln

$$\frac{128 N_2^2 \sigma^2 \gamma'}{\sqrt{\pi} v} \left[\int_0^{\xi} x^2 e^{-x^2} dx \right]^2. \quad (30)$$

Natürlich ist auch die Begründung dieser Grösse nicht strenge, da ja eine Molekel, deren Geschwindigkeit kleiner als ξ ist, sich noch mit einer Molekel vereinigen können wird, welche eine grössere Geschwindigkeit als ξ besitzt, wenn nur die kinetische Energie beider den erlaubten Grenzwert nicht übersteigt. Wir haben uns also auch hier zur Vereinfachung der Rechnung wieder gestattet, gleich von vornherein Mittelwerthe einzuführen.

Für den Fall eines stationären Zustands müssen nun die Ausdrücke (29) und (30) einander gleich sein, also

$$aN_1(x_1^2 + 1)e^{-x_1^2} = 64\sigma^2 \frac{N_2^2}{v} \left[\int_0^{\xi} x^2 e^{-x^2} dx \right]^2, \quad (31)$$

wenn wir gleich die leicht ersichtlichen Kürzungen durchführen. Diese Gleichung hat die Form

$$N_1 = \frac{N_2^2}{v} f(t), \quad (32)$$

wobei $f(t)$ die entsprechende Function der Temperatur ist. Dieselbe Gleichung ergeben die verschiedenen Theorien der Dissociation¹⁾, und es lässt sich aus derselben sehr einfach die Abhängigkeit der Dissociation vom Druck herleiten. Nach dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz muss nämlich

$$pv = k(N_1 + 2N_2)(1 + \alpha t) \quad (33)$$

¹⁾ Siehe neben den bereits angeführten Abhandlungen VAN DER WAALS, Verslagen en Mededeelingen d. kon. Ak. d. Wet. (2) 15, pag. 199. 1880. — J. J. THOMSEN, Phil. Mag. (5) 18 pag. 233. 1884. — F. RICHARZ, WIED. Ann. 48, pag. 467. 1893.

sein, wobei k eine entsprechende Constante ist. Aus dieser und Gleichung (32) folgt

$$p \frac{f(t)}{k(1 + \alpha t)} = \frac{N_1^2}{N_2^2} + 2 \frac{N_1}{N_2}.$$

Nennen wir d die Dichte des theilweise, δ jene des vollständig dissociirten Gases, so ist wiederum nach dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz

$$\frac{\delta}{d} = \frac{N_1 + 2N_2}{2(N_1 + N_2)}.$$

Aus dieser Gleichung folgt dann

$$p = a \frac{\delta(d - \delta)}{(2\delta - d)^2},$$

wenn wir

$$a = \frac{4k(1 + \alpha t)}{f(t)}$$

setzen. Diese Gleichung für die Abhängigkeit der Dissociation vom Druck stimmt mit den Beobachtungen gut überein. Sie wurde zuerst auf thermodynamischem Wege von GIBBS und anderen abgeleitet. (Siehe Art. Mechanische Wärmetheorie).

Es erübrigt uns noch, die Function $f(t)$ zu entwickeln und zu zeigen, dass auch für die Abhängigkeit der Dissociation von der Temperatur Theorie und Beobachtung gleiche Resultate ergeben. Zur Integration der Gleichung (31) benötigen wir die Formel

$$\int_0^x x^2 e^{-x^2} dx = \frac{x e^{-x^2}}{2} \left[\frac{2x^2}{1 \cdot 3} + \frac{(2x^2)^2}{1 \cdot 3 \cdot 5} + \frac{(2x^2)^3}{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7} + \dots \right].$$

Da voraussichtlich unser ξ eine kleine Grösse ist, so wollen wir uns bei der Integration auf das erste Glied der Reihe beschränken. Es ist demnach

$$\left[\int_0^{\xi} x^2 e^{-x^2} dx \right]^2 = \frac{\xi^6 e^{-2\xi^2}}{9}.$$

Wenn ϑ die der Grösse ξ entsprechende Temperatur bedeutet, so ist wie oben

$$\xi^2 = \frac{c_0^2}{\gamma_0^2} \cdot \frac{1 + \alpha\vartheta}{1 + \alpha t}.$$

Schliesslich können wir noch mit Zuhilfenahme der Gleichung (33) das Volumen v durch die entsprechende Function des Drucks p ersetzen. Ohne Schwierigkeit lässt sich jetzt Gleichung (31) in die Form bringen

$$\frac{N_1(N_1 + 2N_2)}{N_2^2} = \frac{64\sigma^2 p \xi^6 e^{x_1^2 - 2\xi^2}}{9ka(1 + \alpha t)(x_1^2 + 1)} = a' \frac{\left(\frac{1 + \alpha\vartheta}{1 + \alpha t} \right) e^{\frac{c_0^2}{\gamma_0^2} \frac{1 + \alpha t_1 - 2(1 + \alpha\vartheta)}{1 + \alpha t}}}{(1 + \alpha t) \left(\frac{c_0^2}{\gamma_0^2} \cdot \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t} + 1 \right)}, \quad (34)$$

wobei wir unter a' alles Constante einschliesslich des Drucks p zusammenfassen, da wir jetzt nur die Abhängigkeit von der Temperatur kennen lernen wollen. ϑ und t_1 sind ebenfalls constante Grössen. Wir wollen daher

$$\frac{c_0^2}{\gamma_0^2} [1 + \alpha t - 2(1 + \alpha\vartheta)] = \beta,$$

ferner

$$\frac{N_1}{N_2} = y$$

setzen. Sodann wird unsere Gleichung

$$y^2 + 2y = a'' \frac{\frac{\beta}{e^{1+\alpha t}}}{(1 + \alpha t)^4 \left(\frac{c_0^2}{\gamma_0^2} \cdot \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t} + 1 \right)}$$

a'' ist die neue entsprechende Constante. Wie sich schon aus einem oberflächlichen Vergleich dieser Gleichung mit den Beobachtungen ergibt, ist $\frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t}$ bedeutend grösser als Eins, weshalb wir Eins gegen $\frac{c_0^2}{\gamma_0^2} \cdot \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t}$ vernachlässigen können, wodurch unsere Gleichung

$$y^2 + 2y = a_1 \frac{\frac{\beta}{e^{1+\alpha t}}}{(1 + \alpha t)^3} \quad (35)$$

wird. Die Bedeutung der beiden Constanten a_1 und β ist durch die vorhergehende Entwicklung gegeben, und wir können deren Werth aus zwei Beobachtungen bestimmen.

Da N_1 und N_2 nur als Quotient $\frac{N_1}{N_2}$ vorkommt, so handelt es sich bloss um deren relative Grösse, weshalb wir beliebige Einheiten wählen können. Wir drücken unsere Angaben in Procenten aus. Dann ist

$$N_1 + N_2 = 100. \quad (36)$$

Setzen wir in Gleichung (35) allgemein

$$a_1 \frac{\frac{\beta}{e^{1+\alpha t}}}{(1 + \alpha t)^3} = z,$$

so

$$\frac{N_1}{N_2} = -1 + \sqrt{1 + z}.$$

Aus dieser und der Gleichung (36) folgt

$$N_2 = \frac{100}{\sqrt{1 + z}}.$$

Aus der bereits angeführten Gleichung

$$p v = k(N_1 + 2N_2)(1 + \alpha t) = k(100 + N_2)(1 + \alpha t)$$

ergibt sich für die Dichte d des Gases auf den Druck einer Atmosphäre ($p=1$) und die Temperatur 0° ($t=0$) bezogen,

$$d = \frac{1}{k(100 + N_2)} = \frac{1}{100k \left(1 + \frac{1}{\sqrt{1 + z}} \right)}$$

Die grösstmögliche Dichte des Gases sei d_0 , das ist jene, bei welcher gar keine dissociirten Molekeln vorhanden sind, mithin

$$d_0 = \frac{1}{100k},$$

woraus folgt

$$d = \frac{d_0}{1 + \frac{1}{\sqrt{1 + z}}}$$

Diese Grösse wird nun direkt durchs Experiment gefunden.

Wenden wir obige Formel auf die Beobachtungen über die Dissociation der Untersalpetersäure¹⁾ an, indem wir

$$d_0 = 3.18, \quad a_1 = 1501 \cdot 10^{-11}, \quad \beta = 23.83$$

setzen, so ergibt sich folgende Tabelle.

t	d (beob.)	d (ber.)	t	d (beob.)	d (ber.)
26.7°	2.65	2.70	80.6°	1.80	1.79
35.4°	2.53	2.55	90.0°	1.72	1.72
39.8°	2.46	2.46	100.1°	1.68	1.67
49.6°	2.27	2.27	111.3°	1.65	1.64
60.2°	2.08	2.07	121.5°	1.62	1.62
70.0°	1.92	1.92	135.0°	1.60	1.60

Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist also sehr gut.

Wir verstehen unter der Dissociationstemperatur einer Molekel die Temperatur t_1 , welche in der Gleichung

$$1 + \alpha t_1 - 2(1 + \alpha \vartheta) = \frac{\beta \gamma_0^2}{c_0^2}$$

enthalten ist. Da unter allen Umständen

$$1 + \alpha \vartheta > 0$$

ist, so muss

$$1 + \alpha t_1 > \beta \frac{\gamma_0^2}{c_0^2},$$

für unser specielles Beispiel also

$$1 + \alpha t_1 > 23.83 \cdot \frac{2}{3}$$

(siehe pag. 524) sein. Daraus resultirt

$$t_1 > 4000^\circ.$$

Für solche Gase, welche bei der Dissociation ihre chemischen Eigenschaften nicht ändern, ist die Dissociation in erster Linie nur aus dem abweichenden Verhalten des Gases gegenüber dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz zu erkennen. Es liegt daher nahe zu untersuchen, ob nicht die Annahme der Dissociation allein im Stande ist, alle Abweichungen vom MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz zu erklären. In der That führt schon CLAUSIUS²⁾ das abweichende Verhalten der Kohlensäure auf Dissociation bezüglich Association der Molekeln zurück und folgert: »Demgemäss darf man die Grösse, welche in der Zustandsgleichung die gegenseitige Anziehung der Molekeln repräsentirt, nicht, wie es VAN DER WAALS gethan hat, als von der Temperatur unabhängig betrachten, sondern muss annehmen, dass sie mit sinkender Temperatur grösser wird.«

Mit Hilfe unserer Gleichung für die Abhängigkeit der Dissociation vom Druck und von der Temperatur ist es uns nun möglich, die verschiedenen Formen abzuleiten, welche man der Zustandsgleichung gegeben hat³⁾. Sieht man von intramolekularen Kräften ab, so gilt für den Druck eines Gases die Gleichung (17). Nennen wir n_0 die Zahl der Molekeln bei vollständiger Dissociation, so ist

$$n_0 = 2(N_1 + N_2). \quad (37)$$

Für die Zahl der freien Molekeln haben wir jedoch nach dem früheren

$$n = N_1 + 2N_2. \quad (38)$$

¹⁾ A. NAUMANN, Thermochemie, pag. 177.

²⁾ WIED. Ann. 9, pag. 337.

³⁾ Siehe G. JÄGER, Wien. Ber. 101, pag. 1675. 1892.

Eliminiren wir aus den Gleichungen (32), (37) und (38) N_1 und N_2 , so gelangen wir leicht zu einer Beziehung zwischen n und n_0 in der Form

$$n = \frac{n_0}{2} - \frac{v}{2c} + \frac{v}{2c} \sqrt{1 + \frac{2c}{v} n_0},$$

wenn wir

$$f(t) = c$$

setzen. Daraus folgt für die Gleichung (17)

$$p = \frac{m\bar{c}^2}{3(v-b)} \left(\frac{n_0}{2} - \frac{v}{2c} + \frac{v}{2c} \sqrt{1 + \frac{2c}{v} n_0} \right). \quad (39)$$

Entwickeln wir den Ausdruck $\sqrt{1 + \frac{2c}{v} n_0}$ in eine Reihe, so

$$\sqrt{1 + \frac{2c}{v} n_0} = 1 + \frac{cn_0}{v} - \frac{1}{2} \frac{c^2 n_0^2}{v^2} + \dots$$

Demnach wird Gleichung (39)

$$p = \frac{n_0 m \bar{c}^2}{3(v-b)} \left(1 - \frac{1}{4} \frac{cn_0}{v} + \dots \right) = \frac{RT}{v-b} \left(1 - \frac{1}{4} \frac{cn_0}{v} + \dots \right) = \frac{RT}{v-b} - \frac{1}{4} \frac{cn_0 RT}{v^2}, \quad (40)$$

indem wir alle Glieder, welche höhere Potenzen von v im Nenner enthalten, vernachlässigen können, vorausgesetzt natürlich, dass v gegen b eine grosse Zahl ist. Was wir da erhalten haben, ist aber nichts anderes als die VAN DER WAALS'sche Zustandsgleichung (20), wenn wir

$$\frac{cn_0 RT}{4} = a$$

setzen.

Aus Gleichung (34) ersehen wir, dass

$$c = A \frac{\left(\frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t_1} \right)^3 e^{\frac{\beta}{1 + \alpha t}}}{\frac{c_0^2}{\gamma_0^2} \cdot \frac{1 + \alpha t_1}{1 + \alpha t} + 1}$$

ist. Multipliciren wir Zähler und Nenner dieses Bruchs mit $1 + \alpha t$, und sehen wir $(1 + \alpha t_1) \frac{c_0^2}{\gamma_0^2} + 1 + \alpha t$ ebenfalls als constant an, was wir insofern thun können, als t_1 eine grosse Zahl ist, so lässt sich schreiben

$$c = A'' \frac{e^{\frac{\epsilon}{T}}}{T^2},$$

wobei A'' und ϵ neue, entsprechende Constanten sind. Demnach erhalten wir die Zustandsgleichung in der Form

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a_1 e^{\frac{\epsilon}{T}}}{T v^2}.$$

Für die meisten Gase ist nun $\frac{\epsilon}{T}$ eine kleine Grösse, sodass man

$$e^{\frac{\epsilon}{T}} = 1$$

setzen kann. Die Gleichung nimmt dann die Form an, welche ihr CLAUDIUS für das Verhalten der Kohlensäure gegeben hat. Nur setzt CLAUDIUS anstatt v^2 die Grösse $(v + c_1)^2$, wobei c_1 constant ist. Das entspricht einer Correctur, welche wir infolge der Vernachlässigungen, die wir in Gleichung (40) gemacht haben,

einführen müssen. Für Aether und andere Flüssigkeiten fand CLAUDIUS, dass die einfache Temperaturfunction, welche er für die Kohlensäure annahm, nicht mehr genügt; er gab daher seiner Gleichung schliesslich die Form

$$\frac{p}{RT} = \frac{1}{v-b} - \frac{AT^{-n} - B}{(v+c_1)^2}$$

wobei A , B und n Constanten sind, die aus den Beobachtungen bestimmt werden müssen. Es zeigt sich nun, dass sich innerhalb des Beobachtungsintervalls die beiden Functionen

$$AT^{-n} - B \quad \text{und} \quad \frac{ae^{-\frac{e}{T}}}{T^2}$$

vollständig zur Deckung bringen lassen, so dass damit die Uebereinstimmung unserer Theorie mit der Beobachtung vollständig erwiesen ist.

Man kann also auf verschiedenen Wegen zur Zustandsgleichung gelangen, so dass die Frage nach den Ursachen der Abweichungen vom MARIOTTE-GAY LUSSAC'schen Gesetz eigentlich noch nicht zur Genüge beantwortet ist, da wir keine Veranlassung haben, einer Theorie zu Gunsten die anderen in den Hintergrund zu stellen, indem wir selbst ohne jede Annahme einer kinetischen Theorie zur Zustandsgleichung gelangen können, wenn wir die Analogie zwischen Gasen und Lösungen ins Auge fassen¹⁾.

Reibung.

Die mechanische Bedeutung der inneren Reibung der Gase (s. Art Reibung) wird uns am besten durch folgende Ueberlegung klar. Wir denken uns zwei ebene, parallele, horizontale Platten, deren Abstand z sein soll. Die untere Platte sei in Ruhe, die obere bewege sich mit einer Geschwindigkeit u in ihrer eigenen Ebene vorwärts. Zwischen beiden Platten befinde sich eine Gasschicht. Die innere Reibung des Gases hat nun zur Folge, dass sich der Bewegung der oberen Platte ein Widerstand entgegensetzt von der Grösse

$$\eta f \frac{u}{z},$$

vorausgesetzt, dass die Geschwindigkeit der oberen Platte sowohl der Grösse als der Richtung nach constant ist. Dabei ist f der Flächeninhalt der Platte, η nennen wir den Reibungscoefficienten des Gases. Derselbe ist eine Grösse, welche lediglich von der Natur des Gases abhängt. Dieselbe Kraft nun, welche für die obere Platte als Widerstand auftritt, wirkt auch auf die untere Platte, nur in entgegengesetzter Richtung. Es wird also der unteren Platte ebenso viel Bewegungsgrösse in der Zeiteinheit mitgetheilt, als der oberen entzogen wird. Es muss daher durch die Flächeneinheit einer jeden Ebene, welche sich parallel zwischen den beiden Platten befindet, in der Zeiteinheit die Bewegungsgrösse $\eta \frac{u}{z}$ getragen werden. $\frac{u}{z}$ ist nun nichts anderes als das Geschwindigkeitsgefälle, und wir können dafür auch $\frac{du}{dz}$ setzen. Da ferner die innere Reibung als ein Widerstand aufzufassen ist, den jene Schicht, welche die grössere Geschwindigkeit hat, von der mit kleinerer Geschwindigkeit erfährt, so haben wir die innere Reibung R als eine negative Kraft in der Form

$$R = -\eta \frac{du}{dz}$$

zu schreiben, wobei sich R auf die Flächeneinheit der reibenden Schicht bezieht.

¹⁾ Siehe G. JÄGER, Wien. Ber. 101, pag. 553. 1892.

Es handelt sich uns also lediglich darum, auf kinetische Art zu erklären, wieso bei verschiedener Geschwindigkeit der Gasschichten durch die Flächeneinheit einer jeden Gasschicht in der Zeiteinheit die Bewegungsgrösse $\eta \frac{du}{dz}$ übergeführt werden kann. Und zwar geschieht diese Ueberführung von Seite der schnelleren auf die langsamer bewegte Schicht.

Die kinetische Theorie erklärt dies, wie zuerst MAXWELL¹⁾ gezeigt hat, sehr einfach. Von jeder Schicht des Gases gehen in der Zeiteinheit eine bestimmte Zahl Molekeln aus. Nehmen dieselben ihren Weg in langsamer bewegte Schichten, so müssen sie beim Zusammenstoss einen Theil ihrer Bewegungsgrösse abgeben. Treffen sie hingegen in schneller bewegte Schichten, so wird ihre Bewegungsgrösse um einen gewissen Betrag vergrössert, welcher den übrigen Molekeln dieser Schicht entzogen wird. Auf diese Weise wird also beständig durch das Hin- und Herfliegen der Molekeln, übereinstimmend mit der Beobachtung, Bewegungsgrösse von den schneller bewegten Schichten auf die langsameren übertragen. Das ist die Grundlage sämmtlicher Theorien der inneren Reibung, wie sie in der bereits erwähnten und in weiteren Abhandlungen von MAXWELL²⁾, O. E. MEYER³⁾, V. v. LANG⁴⁾, STEFAN⁵⁾, CLAUDIUS⁶⁾ u. a., in besonders ausführlicher Weise von BOLTZMANN⁷⁾ gegeben worden sind.

Wir wollen uns im folgenden im Wesentlichen der ersten Darstellung MAXWELL'S anschliessen. Wir construiren uns ein rechtwinkliges Coordinatensystem. Das Gas bewege sich parallel zur X -Axe und zwar so, dass für alle Punkte einer Schicht parallel zur (xy) -Ebene gleiche Geschwindigkeit vorhanden ist. Die Geschwindigkeit u des Gases sei eine lineare Function der Ordinate z , also

$$u = u_0 + \frac{du}{dz} z,$$

wobei u_0 die Geschwindigkeit in der (xy) -Ebene bedeutet. Für eine Ebene in der Höhe $z = a$ wollen wir nun bestimmen, wie viel Bewegungsgrösse von den Molekeln durch die Flächeneinheit in der Zeiteinheit von oben nach unten getragen wird. Diese Grösse muss dann gleich sein

$$\eta \frac{du}{dz}.$$

Aus einer Schicht in der Höhe z , wobei $z < a$ sein soll, und von der Dicke dz denken wir uns ein Prisma herausgeschnitten, dessen Grundfläche parallel zur (xy) -Ebene gleich Eins ist, und dessen Seiten parallel zur z -Axe sind, so ist sein Volumen dz , und es enthält Ndz Gasmolekeln, wenn N die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit ist. Ist c die mittlere Geschwindigkeit, l die mittlere Weglänge der Molekeln, so ist die Zahl der Zusammenstösse, welche eine Molekel in der Secunde erleidet, $\frac{c}{l}$. Die Ndz Molekeln unserer

1) Phil. Mag. (4) 19, pag. 31. 1860.

2) Phil. Mag. (4) 35, pag. 209. 1868.

3) POGG. Ann. 125, pag. 586. 1865.

4) Wien. Ber. 64, pag. 485. 1871; POGG. Ann. 145, pag. 290. 1871.

5) Wien. Ber. 65, pag. 360. 1872.

6) Gasth. pag. 84.

7) Wien. Ber. 66, pag. 325. 1872; 81, pag. 117. 1880; 84, pag. 40—135, 1230—1263. 1882; 94, pag. 891—918. 1887.

Schicht erleiden daher in der Secunde $\frac{cNdz}{l}$ Zusammenstösse. Mit anderen Worten, von unserer Schicht fliegen

$$\frac{cNdz}{l}$$

Molekeln in der Secunde aus.

Von früher her wissen wir (pag. 533), dass die Wahrscheinlichkeit, mit welcher eine Molekel einen Weg von einer Länge zwischen r und $r + dr$ zurücklegt, ausgedrückt wird durch

$$a e^{-ar} dr,$$

wobei a und α constant sind. Die Grösse a finden wir, wenn wir überlegen, dass die Wahrscheinlichkeit für irgend einen Weg zwischen 0 und ∞ gleich Eins sein muss, da ja irgend einen Weg die Molekel mit Gewissheit zurücklegt. Es ist demnach

$$a \int_0^{\infty} e^{-ar} dr = \frac{a}{a} = 1,$$

also

$$a = \alpha.$$

ferner wissen wir, dass

$$\alpha = \frac{1}{l}$$

der reciproke Werth der mittleren Weglänge ist. Mithin ist die Wahrscheinlichkeit, dass eine Molekel einen Weg zwischen r und $r + dr$ zurücklegt, gleich

$$\frac{1}{l} e^{-\frac{r}{l}} dr.$$

Von $\frac{cNdz}{l}$ Molekeln werden daher

$$\frac{cNdz}{l^2} e^{-\frac{r}{l}} dr$$

den Weg r zurücklegen.

Nennen wir den Winkel, welchen die Bewegungsrichtung einer Molekel mit der z -Axe einschliesst, φ , so werden alle von uns jetzt behandelten Molekeln, für welche

$$\cos \varphi > \frac{a - z}{r}$$

ist, die Ebene in der Höhe a , ohne vorher anzustossen, durchsetzen. Darnach finden wir die Zahl der Molekeln, welche von der Flächeneinheit der unteren Schicht ausgehend die obere Ebene durchfliegen, wenn wir die Gesamtzahl der Molekeln von der Weglänge r mit

$$\frac{1}{2} (1 - \cos \varphi) = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{a - z}{r} \right) = \frac{1}{2r} (r - a + z)$$

multiplizieren (siehe pag. 529). Diese Zahl ist demnach

$$\frac{cN e^{-\frac{r}{l}} dr}{2r l^2} (r - a + z) dz.$$

Diese Molekeln haben nun neben der Wärmebewegung noch eine Geschwindigkeitskomponente parallel zur x -Axe von der Grösse

$$u = u_0 + \frac{du}{dz} z.$$

Während die Summe der Projectionen sämtlicher Geschwindigkeiten der Wärmebewegung auf die x -Axe gleich Null ist, addiren sich sämtliche u , so

dass durch die Ebene in der Höhe a von unserer Schicht aus eine Bewegungsgrösse parallel zur x -Axe getragen wird von der Grösse

$$\frac{cNm e^{-\frac{r}{l}} dr}{2rl^2} (r - a + z) \left(u_0 + \frac{du}{dz} z \right) dz,$$

wenn wir mit m die Masse einer Molekel bezeichnen, so dass für jede Molekel infolge der Bewegung der Schicht die Bewegungsgrösse

$$m \left(u_0 + \frac{du}{dz} z \right)$$

resultirt. Von sämtlichen Schichten bis zur Tiefe r unterhalb unserer Ebene werden Molekeln von der Weglänge r ausgesandt, die die Ebene durchsetzen. Die Gesamtzahl aller dieser Molekeln erhalten wir demnach, wenn wir nach z zwischen den Grenzen $a - r$ und a integrieren. Dies ergibt

$$\begin{aligned} \frac{cNm e^{-\frac{r}{l}} dr}{2rl^2} \int_{a-r}^a \left[(r-a) u_0 + \left(u_0 + (r-a) \frac{du}{dz} \right) z + \frac{du}{dz} z^2 \right] dz \\ = \frac{cNm r e^{-\frac{r}{l}} dr}{4l^2} \left(u_0 + a \frac{du}{dz} - \frac{r}{3} \frac{du}{dz} \right). \end{aligned}$$

Da nun r alle Werthe von 0 bis ∞ annehmen kann, so werden wir die gesammte Bewegungsgrösse, welche in der Zeiteinheit durch unsere Ebene von unten nach oben getragen wird, erhalten, wenn wir obigen Ausdruck nach r von 0 bis ∞ integrieren. Daraus folgt

$$\frac{cNm}{4l^2} \int_0^{\infty} \left(u_0 + a \frac{du}{dz} - \frac{r}{3} \frac{du}{dz} \right) r e^{-\frac{r}{l}} dr = \frac{cNm}{4} \left(u_0 + a \frac{du}{dz} - \frac{2l}{3} \frac{du}{dz} \right).$$

Denken wir uns nun unser Gas, wie wir es ja nach dem Bisherigen schon thun müssen, nach allen Richtungen des Raumes unendlich ausgedehnt, so muss sich alles, was von einer Schicht auf eine andere übergeht, regelmässig vertheilen. Was also von der Flächeneinheit der einen Schicht ausgeht, wird auch von der Flächeneinheit der anderen empfangen. Mithin ist der von uns zuletzt erhaltene Ausdruck jene Bewegungsgrösse, welche durch die Flächeneinheit der Ebene in der Höhe a von unten nach oben übergeführt wird.

In ganz analoger Weise können wir nun auch jenen Betrag an Bewegungsgrösse berechnen, welcher durch die Flächeneinheit von oben nach unten geht. Wir finden dafür

$$\frac{cNm}{4} \left(u_0 + a \frac{du}{dz} + \frac{2l}{3} \frac{du}{dz} \right).$$

Subtrahiren wir von diesem Ausdruck das Maass der Bewegungsgrösse, welche nach oben getragen wird, so haben wir die gesammte, nach unten durch die Flächeneinheit übergeführte Bewegungsgrösse, welche gleich $\eta \frac{du}{dz}$ sein muss. Also

$$\frac{cNm l}{3} \frac{du}{dz} = \eta \frac{du}{dz},$$

mithin

$$\eta = \frac{1}{3} cNm l = \frac{1}{3} \rho c l, \quad (41)$$

wobei ρ die Dichte des Gases bedeutet.

Wir haben diese Formel unter der vereinfachenden Voraussetzung abgeleitet, dass alle Molekeln dieselbe Geschwindigkeit c haben. Thut man das nicht, sondern führt das MAXWELL'sche Vertheilungsgesetz der Geschwindigkeiten ein, so complicirt sich die Rechnung sehr bedeutend, auch gelangt man zu Integralen, die nur näherungsweise ausgewerthet werden können. Das Resultat weicht jedoch von dem unsrigen sehr unerheblich ab, indem an Stelle des Faktors $\frac{1}{3}$ der mit $\frac{1}{\pi}$ fast zusammenfallende Werth 0.318 zu stehen kommt. Es hat sich überhaupt bisher immer gezeigt, dass der Unterschied im Resultat kein nennenswerther ist, wenn wir anstatt des MAXWELL'schen Vertheilungsgesetzes die Annahme von CLAUDIUS, alle Molekeln hätten dieselbe Geschwindigkeit, einführen. Es rührt dies eben daher, weil die Vertheilung der Geschwindigkeiten eine derartige ist, dass die weitaus grösste Zahl von Geschwindigkeiten in der Nähe der mittleren Geschwindigkeit liegt, während sehr grosse und sehr kleine Geschwindigkeiten sehr selten vorkommen. Nicht so ist es bei der mittleren Weglänge; denn es legen von N Molekeln $\frac{N}{l} e^{-\frac{r}{l}} dr$ einen Weg zurück, welcher zwischen r und $r + dr$ liegt. Es liegt also keineswegs die häufigste Zahl der Wege in der Nähe der mittleren Weglänge, sondern ein Weg wird um so wahrscheinlicher, je kleiner er ist. Bilden wir daher das mittlere Quadrat der Weglänge, so muss dasselbe viel grösser ausfallen, als das Quadrat der mittleren Weglänge. Ersteres ist nämlich

$$\int_0^{\infty} \frac{r^2}{l} e^{-\frac{r}{l}} dr = 2l^2.$$

Es ist also das mittlere Quadrat der Weglänge doppelt so gross, als das Quadrat der mittleren Weglänge. Die mittlere dritte Potenz der Weglänge ist sechsmal so gross als die dritte Potenz der mittleren Weglänge. Wir können daher überall dort, wo die Weglänge nicht in erster Potenz vorkommt, nicht ohne weiteres als Mittelwerth die entsprechende Function der mittleren Weglänge einsetzen, indem dadurch das Resultat einen ganz erheblich anderen numerischen Werth annehmen kann. Thatsächlich bekämen wir auch nach obiger Methode nur den halben Werth für die Grösse des Reibungscoefficienten, wenn wir von vorn herein anstatt r gleich den Mittelwerth l eingeführt hätten.

Wir wollen noch eine Entwicklungsmethode des Reibungscoefficienten erwähnen, welche von STEFAN¹⁾ herrührt. »Sind n Molekeln in der Volumeinheit, welche parallel zur Axe der x die Geschwindigkeit ξ' , parallel zur Axe der z die Geschwindigkeit ζ haben, so ist die zur x -Axe parallele Bewegungsgrösse, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit getragen wird,

$$R = \Sigma nm \xi' \zeta.$$

Das ist aber auch gleichzeitig die Grösse der inneren Reibung. Die Molekeln, welche mit der Geschwindigkeit $+\zeta$ durch die (xy) -Ebene von unten nach oben gehen, kommen aus verschiedenen Schichten. Für eine, welche aus der in der Tiefe $-z$ liegenden Schicht kommt, kann

$$\xi' = \xi + u - \frac{du}{dz} z$$

gesetzt werden, worin ξ die zur Axe der x parallele Componente der Geschwindigkeit bedeutet, welche der Molekel infolge der Wärmebewegung allein zukommt,«

¹⁾ Wien. Ber. 65 (2), pag. 361. 1872.

während $u - \frac{du}{dz} z$ die Geschwindigkeit der Schicht parallel zur x -Axe in der Tiefe $-z$ unter der (xy) -Ebene, also u die Geschwindigkeit in der (xy) -Ebene ist. Danach erhalten wir

$$R = \sum nm \left(\zeta + u - \frac{du}{dz} z \right) \zeta,$$

»und da wegen der gleich grossen Anzahl der positiven und negativen ξ und ζ die Summen

$$\sum nm \xi \zeta \quad \text{und} \quad \sum nm u \zeta$$

verschwinden, so bleibt«

$$R = \frac{du}{dz} \sum nm \zeta z,$$

wenn wir $\frac{du}{dz}$ als constant ansehen. Nun verhält sich immer die Geschwindigkeitscomponente ζ zur Tiefe z , wie die mittlere Geschwindigkeit c zu jenem Weg r , welchen die Molekel nach ihrem letzten Zusammenstoss bis zum Passiren der (xy) -Ebene zurücklegt. Das heisst,

$$z = - \frac{\zeta r}{c},$$

mithin

$$R = - \frac{1}{c} \frac{du}{dz} \sum nm \zeta^2 r.$$

Der Mittelwerth von r ist aber eine constante Grösse für alle ζ , und zwar ist er gleich der mittleren Weglänge l der Molekeln. Da nämlich die Wahrscheinlichkeit, dass eine Molekel, ohne auf eine andere zu stossen, den Weg r zurücklegt, gleich $e^{-\frac{r}{l}}$ ist, so ist die Zahl aller dieser Wege dem Ausdruck $e^{-\frac{r}{l}} dr$ proportional. In gleicher Weise proportional ist die Summe aller dieser Wege dem Ausdruck $r e^{-\frac{r}{l}} dr$. Integriren wir beide Ausdrücke von 0 bis ∞ und dividiren letzteren durch ersteren, so erhalten wir den Mittelwerth von r , das ist aber die mittlere Weglänge l , daher wird

$$R = - \frac{l}{c} \frac{du}{dz} \sum nm \zeta^2.$$

Nun ist aber

$$\sum nm \zeta^2 = p,$$

wobei wir unter p den Druck des Gases verstehen (s. pag. 539). Da ferner auch

$$R = - \eta \frac{du}{dz},$$

so folgt schliesslich

$$\eta = \frac{pl}{c}.$$

Diese Formel ist mit der ursprünglich abgeleiteten

$$\eta = \frac{1}{3} Nm c l$$

identisch, da ja

$$p = \frac{Nmc^2}{3}$$

ist.

Bevor wir uns weiter auf die Discussion unserer Gleichung für den Reibungscoëfficienten einlassen, wollen wir erst untersuchen, was denn mit der Arbeit geschieht, welche wir zur Ueberwindung der inneren Reibung aufwenden müssen.

Zu dem Zweck wollen wir uns die Anordnung ziemlich vereinfachen. Unser Gas befinde sich wiederum zwischen zwei parallelen, horizontalen Platten. Die obere bewege sich in ihrer eigenen Ebene mit der Geschwindigkeit u_1 nach der x -Axe, die untere sei in Ruhe. Der Abstand der Platten sei z_1 , so ist der Reibungswiderstand, welchen die Flächeneinheit der oberen Platte erfährt, gleich $\eta \frac{u_1}{z_1}$. Die Arbeit, welche daher von der Flächeneinheit in der Zeiteinheit geleistet wird, muss gleich $\eta \frac{u_1^2}{z_1}$ sein. Nehmen wir die untere Platte als (xy) -Ebene an, so ist die Geschwindigkeit des Gases nach der x -Axe in der Höhe z

$$u = \frac{u_1}{z_1} z.$$

Wir fragen nun nach der kinetischen Energie, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit einer zur (xy) parallelen Ebene in der Höhe z , von unten nach oben getragen wird. Das heisst, wir müssen die kinetische Energie aller jener Molekeln, welche von oben nach unten die Flächeneinheit unserer Ebene in der Zeiteinheit passiren, von der entsprechenden kinetischen Energie der umgekehrt fliegenden Molekeln subtrahiren. Dies geschieht, wenn wir die kinetische Energie der Molekeln, welche von unten nach oben fliegen, positiv, die der entgegengesetzt fliegenden negativ rechnen und über sämmtliche die algebraische Summe bilden. Wir gehen dabei ganz analog vor wie STEFAN bei der Ableitung des Reibungscoefficienten.

Haben wir in der Volumeinheit n Molekeln, welche mit einer Componente ζ parallel zur z -Axe von unten nach oben fliegen, so passiren $n\zeta$ solche Molekeln in der Zeiteinheit die Flächeneinheit unserer Ebene. Die kinetische Energie, welche eine Molekel besitzt, ist

$$\frac{m}{2} (\xi'^2 + \eta^2 + \zeta^2),$$

wenn ξ' , η und ζ die Geschwindigkeitscomponenten nach den drei Axen des Coordinatensystems sind. Es wird daher von sämmtlichen Molekeln die kinetische Energie

$$K = \Sigma \frac{n m \zeta}{2} (\xi'^2 + \eta^2 + \zeta^2)$$

nach oben getragen. Ist

$$\xi' = \xi + u,$$

wobei ξ jene Componente, welche von der Wärmebewegung herrührt, u die Geschwindigkeit der Strömung jener Schichte sein soll, aus welcher die Molekel kommt, so

$$\begin{aligned} K &= \frac{m}{2} \Sigma n \zeta (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + m \Sigma n \zeta \xi u + \frac{m}{2} \Sigma n \zeta u^2 \\ &= \frac{m}{2} \Sigma n \zeta c^2 + m \Sigma n \zeta \xi u + \frac{m}{2} \Sigma n \zeta u^2, \end{aligned}$$

wenn wir

$$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = c^2$$

setzen. Die beiden ersten Glieder unserer Summe sind gleich Null, da für eine bestimmte Geschwindigkeit c , positive und negative Werthe von ζ gleich wahrscheinlich sind, dasselbe gilt von ζ für einen bestimmten Werth von u . Es bleibt also

$$K = \frac{m}{2} \Sigma n \zeta u^2 = \frac{m u_1^2}{2 z_1^2} \Sigma n \zeta z^2.$$

Nun ist

$$z = z_2 - r \cos \alpha,$$

wenn r jener Weg ist, welchen die Molekel seit ihrem letzten Zusammenstoss zurücklegen muss, bis sie unsere Ebene z_2 passirt, während α der Winkel ist, welchen r mit der z -Axe einschliesst, Es ist aber

$$\cos \alpha = \frac{\zeta}{c},$$

daher

$$z = z_2 - \frac{\zeta}{c} r$$

und

$$K = \frac{m u_1^2 z_2^2}{2 z_1^2} \sum n \zeta - \frac{m u_1^2 z_2}{z_1^2} \sum \frac{n \zeta^2}{c} r + \frac{m u_1^2}{2 z_1^2} \sum \frac{n \zeta^3}{c^2} r^2.$$

Das erste und dritte Glied dieser Summe ist aus denselben Gründen wie oben wiederum gleich Null, daher

$$K = - \frac{u_1^2 z_2}{z_1^2} \sum \frac{n m \zeta^2}{c} r.$$

Geben wir allen Molekeln dieselbe Geschwindigkeit, setzen wir also c constant, so wird

$$K = - \frac{u_1^2 z_2 \rho l}{z_1^2 c},$$

indem ja, wie wir bereits von früher wissen

$$\sum N m \zeta^2 r = \rho l$$

ist. Beachten wir noch, dass

$$\rho = \frac{N m c^2}{3},$$

und setzen wir anstatt z_2 eine beliebige Höhe z , so ergibt sich

$$K = - \frac{N m c l}{3} \frac{u_1^2}{z_1^2} z.$$

Da alle Buchstaben unserer Gleichung positive Grössen repräsentiren, so heisst das, dass die kinetische Energie negativ zu nehmen ist, dass sie also von oben nach unten durch die Flächeneinheit unserer Ebene in der Höhe z in einer Secunde getragen wird. Da ferner mit Ausnahme von z alles constant ist, so ist diese kinetische Energie der Höhe z proportional. Es passirt daher mehr kinetische Energie durch die höher liegenden Schichten als durch die tieferen, was eine Ansammlung von kinetischer Energie bedeutet, und zwar muss nach dem Gesetz von der Erhaltung der Arbeit jene Energie, welche sich im gesammten Gase ansammelt, gleich jener Arbeit sein, welche von unserer oberen Platte geleistet wird. Da die Flächeneinheit dieser Platte in einer Secunde die Arbeit $\eta \frac{u_1^2}{z_1}$ leistet, so empfängt diese Energiemenge ein Volumen unseres Gases, welches dem Prisma von der Grundfläche 1 und der Höhe z_1 zukommt. Es muss daher

$$\eta \frac{u_1^2}{z_1} = \frac{N m c l}{3} \frac{u_1^2}{z_1}$$

sein, oder es ist

$$\eta = \frac{N m c l}{3}.$$

Also auch auf diesem Wege gelangen wir zur Formel für den Reibungscoëfficienten. Gleichzeitig erfahren wir aber auch, dass die Volumeinheit des Gases in der Zeiteinheit die Energiemenge

$$\frac{Nmc l}{3} \left(\frac{du}{dz} \right)^2$$

empfängt, was eine entsprechende Temperaturerhöhung des Gases zur Folge hat.

Setzen wir in Gleichung (41) für die mittlere Weglänge ihren Werth

$$l = \frac{3}{4N\pi\sigma^2}$$

(pag. 529) ein, so erhalten wir

$$\eta = \frac{mc}{4\pi\sigma^2}.$$

Diese Formel ist frei von der Zahl der Molekeln in der Volumeinheit, enthält für eine bestimmte Temperatur auch nur constante Grössen, woraus das zuerst von MAXWELL ausgesprochene Gesetz folgt, dass die innere Reibung eines Gases von dessen Dichte oder, was dasselbe ist, vom Druck unabhängig ist.

Dieses überraschende Resultat regte natürlich sofort dazu an, den Reibungscoëfficienten der Gase unter verschiedenen Drucken zu bestimmen, und es haben die Versuche O. E. MEYER'S, MAXWELL'S und anderer (siehe Art. Reibung) das gefundene Gesetz innerhalb grosser Druckintervalle auch bestätigt.

Das unser Gesetz nicht für alle Drucke gilt, geht ja schon daraus hervor, dass unsere Ableitung nur für Drucke gemacht wurde, bei welchen unser Gas dem MARIOTTE'schen Gesetz folgt, indem nur für diese Werthe die Gleichung für die mittlere Weglänge

$$l = \frac{3}{4N\pi\sigma^2}$$

richtig ist. Wächst der Druck derart, dass für die mittlere Weglänge das Volumen der Molekeln in Betracht kommt, so muss natürlich unsere Formel dahingehend abgeändert werden. Gleichzeitig ist in Betracht zu ziehen, dass für alle unvollkommenen Gase die Geschwindigkeit c mit wachsendem Druck kleiner werden muss (siehe pag. 546), was eine entsprechende Aenderung der inneren Reibung zur Folge hat.

Da die Aenderung der mittleren Geschwindigkeit c mit dem Druck lediglich von dem Glied $\frac{a}{v^2}$ der VAN DER WAALS'schen Gleichung abhängig ist und da sich, wie wir wissen, a mit der Temperatur wenig ändert — konnte es ja VAN DER WAALS für Kohlensäure innerhalb eines weiten Temperaturintervalls sogar als constant ansehen — so wird die Abweichung der mittleren Geschwindigkeit c von ihrem idealen Werthe, das ist jenem, welchen das MARIOTTE-GAY-LUSSAC'sche Gesetz ergeben würde, in erster Linie vom Volumen v oder, was auf dasselbe hinausläuft, von der Dichte des Gases abhängen. Auch die mittlere Weglänge ist eine Function der Dichte. Es wird sich daher auch die innere Reibung in einfacherer Beziehung zur Dichte als zum Druck des Gases stellen. Thatächlich haben WARBURG und BABO (siehe Art. Reibung) gefunden, dass bei den Temperaturen 32.6° und 40.3° die Werthe von η für Kohlensäure bei gleichen Dichten wenig von einander abweichen, während die entsprechenden Drucke sehr verschieden sind.

Bei der experimentellen Bestimmung des Reibungscoëfficienten der Gase wird angenommen, das jene Gasschicht, welche sich in unmittelbarer Nähe der Gefässwand befindet, an dieser fest haftet, so dass sie immer dieselbe Geschwindigkeit wie die Wand selbst hat. Hält man diese Voraussetzung für jeden Druck aufrecht, so muss sich zeigen, dass nicht für alle Drucke der

Reibungscoëfficient derselbe ist, sondern dass er bei sehr niedrigen Drucken kleiner werden muss und zwar um so mehr, je weniger die mittlere Weglänge der Molekeln gegenüber den Dimensionen jener Räume, innerhalb welcher die Gasreibung stattfindet, vernachlässigt werden kann. Wie wir aber später sehen werden, ist der wahre Werth der mittleren Weglänge so klein, dass selbst bei den äusserst erreichbaren Verdünnungen dieser Einfluss auf die innere Reibung kein beachtenswerther sein dürfte, so dass wir vielmehr für die Erklärung der Abweichungen der inneren Reibung sehr verdünnter Gase nach einer anderen Ursache suchen müssen, die wir als sogenannte Gleitung der Gase kennen lernen werden.

Während nämlich innerhalb eines grossen Druckintervalls die innere Reibung der Theorie entsprechend, eine constante Grösse ist, wird sie nach den Versuchen von KUNDT und WARBURG (s. Art. Reibung) für grosse Verdünnungen kleiner, als man nach der Theorie erwarten sollte. Diese Erscheinung beweist jedoch nicht einen Mangel der Theorie, sondern sie ist lediglich in der falschen Annahme begründet, dass die unmittelbar an den Wänden des Apparats befindliche Gasschicht die jeweilige Geschwindigkeit der Wand besitzt oder, was dasselbe ist, in der Annahme, dass die äussere Reibung unendlich gross ist.

Unter äusserer Reibung der Gase versteht man die zuerst von KUNDT und WARBURG¹⁾ untersuchte Erscheinung, dass ein Gas, welches sich mit anderer Geschwindigkeit bewegt als eine an dasselbe angrenzende, feste Wand, je nachdem die Geschwindigkeit der Wand eine grössere oder kleinere ist, eine Beschleunigung oder Verzögerung von derselben erfährt. Wäre keine äussere Reibung da, so würde das Gas längs der festen Fläche mit seiner eigenen Geschwindigkeit gleiten. Die Reibung hat jedoch zur Folge, dass diese Gleitgeschwindigkeit, die wir kurz die Gleitung nennen wollen, verringert wird, so dass nur bei verhältnissmässig geringer äusserer Reibung thatsächlich eine Gleitung wahrzunehmen ist. Die Gleitung hängt ferner auch von der inneren Reibung des Gases ab, denn je grösser diese ist, um so mehr sucht sich das Gas als Ganzes zu bewegen, desto grösser wird also die Gleitung sein. Je geringer sie ist, einen desto kleineren Zug werden die entfernteren Gasmolekeln auf die in der Nähe der festen Wand ausüben, desto geringer wird also auch die Gleitung ausfallen.

O. E. MEYER²⁾ führt analog dem Vorgehen von HELMHOLTZ und PIOTROWSKI³⁾ bei tropfbaren Flüssigkeiten auch für die Gase den sogenannten Gleitungscoëfficienten ζ ein. Derselbe ist das Verhältniss zwischen dem Coëfficienten der inneren Reibung η und jenem der äusseren ε , also

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon},$$

was nach den obigen Bemerkungen thatsächlich als Maass der Gleitung angesehen werden kann. Da für die Molekeln selbst die glatteste Fläche noch als sehr rauh angesehen werden muss, so ist vorauszusehen, dass nicht alle Molekeln, welche unter gleichem Winkel auf eine feste Fläche auftreffen, auch unter demselben Winkel wieder reflektirt werden, sondern dass die Gasmolekeln nach der Zurückwerfung die verschiedensten Richtungen haben können. Nehmen wir, wie es anfangs immer geschehen ist, an, die fortschreitende Bewegung des

¹⁾ POGG. Ann. 155. 1875.

²⁾ Gasth., pag. 146.

³⁾ Wien. Ber. 40, pag. 607. 1860.

Gases sei unmittelbar an der Wand gleich jener der Wand selbst, so wäre die Gleitung gleich Null zu setzen. Für diesen Fall müsste angenommen werden, dass die Geschwindigkeit der Strömung jener Theilchen, welche gegen die Wand fliegen, durch jene, welche von der Wand kommen, vollständig aufgehoben würde. Der Geschwindigkeitsverlust einer Molekel beim Stoss auf die Wand müsste demnach gleich der doppelten Strömungsgeschwindigkeit sein. In Wirklichkeit wird aber dieser Grenzfall nicht eintreten, sondern nur ein Bruchtheil davon, so dass der Verlust gleich βu , wenn β eine Zahl zwischen 0 und 2 und u die Strömungsgeschwindigkeit ist. Da, wie man leicht findet, die Zahl der Stösse auf die Flächeneinheit gleich

$$\frac{1}{4} Nc$$

ist, so beträgt demnach die äussere Reibung für die Flächeneinheit

$$\frac{1}{4} \beta Nmcu,$$

da ja dieselbe nichts anderes als der Verlust an Bewegungsgrösse ist, welchen die Molekeln an der Wand erleiden. Nach den Untersuchungen von KUNDT und WARBURG dürfte

$$\beta = \frac{4}{\pi},$$

demnach der Coëfficient der äusseren Reibung

$$\varepsilon = \frac{1}{\pi} Nmc$$

sein. Da

$$mN = \rho$$

die Dichte des Gases ist, so heisst das, dass die äussere Reibung, wie thatsächlich beobachtet wurde, der Dichte des Gases proportional ist. Die Gleitungsconstante wird schliesslich

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon} = \frac{4}{3\beta} l.$$

Sie ist also der Weglänge der Molekeln einfach proportional, woraus unmittelbar hervorgeht, dass die Gleitung um so weniger bemerkbar, je dichter das Gas ist.

Was die Abhängigkeit der inneren Reibung der Gase von der Temperatur anbelangt, so würde aus der Formel

$$\eta = \frac{1}{3} Nmc l$$

hervorgehen, dass der Reibungscoëfficient der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional, da ja c^2 proportional der absoluten Temperatur ist. Thatsächlich haben alle Untersuchungen (s. Art. Reibung) gezeigt, dass die innere Reibung mit der Temperatur wächst, dass jedoch keine Proportionalität mit der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur vorhanden ist. Die Erklärung dafür muss darin gesucht werden, dass die mittlere Weglänge l eine Function der Temperatur ist. Es laufen daher auch alle dahin gehenden Theorien darauf hinaus, durch Annahme von Kräften, welche die Gasmolekeln auf einander ausüben, die Formeln für die mittlere Weglänge derart umzugestalten, dass sie eine Function der Temperatur wird und so eine Erklärung der Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur ermöglicht. Alle diese Theorien treffen jedoch auch nur theilweise das wirkliche Verhalten der

Gase, so dass wir uns mit dem blossen Hinweis auf die bereits früher angeführten und die hier folgenden Abhandlungen begnügen wollen.

TAIT, Trans. Roy. Soc. Edinb. 33, pag. 65—95. 1886.

S. H. BURBURY, Phil. Mag. (5) 30, pag. 298—317. 1890.

W. SUTHERLAND, Phil. Mag. (5) 36, pag. 507—531. 1893.

Da der Reibungscoefficient eine experimentell genau bestimmbare Grösse ist, so ist uns damit ein Mittel an die Hand gegeben, den wirklichen Werth der mittleren Weglänge kennen zu lernen, indem wir für denselben

$$l = \frac{3\eta}{\rho c}$$

erhalten, wobei η , ρ und c messbare Grössen sind. Wenden wir diese Formel auf die atmosphärische Luft an, so ist allerdings zu bedenken, dass dieselbe ein Gasgemenge ist, dass die mittlere Weglänge also ein Mittelwerth der Weglängen der Sauerstoff- und Stickstoffmolekeln ist. Für dieselbe findet man beim Druck einer Atmosphäre

$$l = 95 \cdot 10^{-7} \text{ cm,}$$

wenn wir nach O. E. MEYER¹⁾ für die Temperatur 0°

$$\eta = 0\cdot000175, c = 447 \text{ m, } \rho = 0\cdot0012932$$

setzen. Für die Zahl der Zusammenstösse einer Luftmolekel in der Secunde folgt daraus

$$\frac{c}{l} = 4700 \text{ Mill.}$$

In folgender Tabelle seien noch für einige Gase die Weglänge und Stosszahl nebst den zugehörigen Grössen, aus welchen sie sich berechnen lassen, gegeben. Diese Angaben sind einer grösseren, von O. E. MEYER²⁾ zusammengestellten Tabelle entnommen.

	Molekular-		Reibungs- coefficient	Weglänge	Stosszahl
	Formel	Gewicht			
Wasserstoff	H ₂	2	0·000093	0·00001855	9480 Mill.
Ammoniak	NH ₃	17·01	108	737	8130 „
Wasserdampf	H ₂ O	17·96	0975	649	9035 „
Kohlenoxyd	CO	27·93	184	985	4780 „
Stickstoff	N ₂	28·02	184	986	4760 „
Stickoxyd	NO	29·97	186	959	4735 „
Sauerstoff	O ₂	31·92	212	1059	4065 „
Kohlensäure	CO ₂	43·89	160	680	5510 „
Cyan	C ₂ N ₂	51·96	107	419	8220 „
Chlor	Cl ₂	70·74	141	474	6240 „

Die Weglängen sind in *cm* angegeben und gelten bei einer Temperatur von etwa 20° C. und für einen Druck von 76 *cm* Quecksilbersäule.

Drei wichtige und gleichzeitig interessante Grössen hat uns bis jetzt die kinetische Theorie ihrem wirklichen Werth nach kennen gelehrt, die Geschwindigkeit, die mittlere Weglänge und die Stosszahl der Molekeln.

Bedeutend verwickelter als bei den Gasen würde sich eine strenge kinetische Theorie der inneren Reibung der Flüssigkeiten gestalten. Haben wir ja doch schon bei der Berechnung der mittleren Weglänge gesehen, auf welche Schwierig-

¹⁾ Gasth. pag. 140.

²⁾ Ebenda.

keiten wir stossen, sobald die Dichte des Gases eine gewisse Grösse überschreitet, so dass wir uns bezüglich der Flüssigkeiten begnügen mussten, einen angenäherten Werth der mittleren Weglänge herzuleiten. In gleicher Weise wollen wir es auch versuchen, für die innere Reibung der Flüssigkeiten einen mathematischen Ausdruck zu gewinnen¹⁾.

»Stellen wir uns vor, wir hätten zwei parallele, ebene, horizontale Platten. Die untere befinde sich in Ruhe, die obere bewege sich in einer bestimmten Richtung mit der Geschwindigkeit u , ohne dass sie dabei ihre eigene Ebene verlässt, so dass der Abstand a der beiden Platten stets constant bleibt. Zwischen den beiden Platten befinde sich eine Kugel vom Radius r . Dieselbe habe eine Geschwindigkeit c senkrecht zu den Platten und zwar soll c gegen u sehr gross sein. So oft die Kugel gegen eine Platte stösst, soll sie sofort reflektirt werden, als wäre sie vollkommen elastisch. Wird ausserdem der Elasticitätscoëfficient sehr gross angenommen, so wird die Zeit, während welcher die Kugel ihre Bewegungsrichtung umkehrt, verschwindend klein ausfallen. Immerhin soll diese Zeit genügen, der Kugel in der Richtung der Plattenebene jene Geschwindigkeit zu ertheilen, welche die Platte selbst hat. Das heisst, so oft die Kugel die untere Platte trifft, muss ihre Geschwindigkeit parallel zu den Platten gleich Null, beim Auftreffen auf die obere Platte gleich u werden. Das bedeutet nichts anderes, als dass bei jedem Zusammenstoss mit der unteren Platte an dieselbe die Bewegungsgrösse mu abgegeben wird, wenn m die Masse der Kugel ist, und zwar sucht diese Bewegungsgrösse der Platte eine Geschwindigkeit in der Bewegungsrichtung der oberen Platte zu ertheilen.« Das Entgegengesetzte findet bei dieser statt. Sie erhält einen Zug, welcher ihrer Bewegungsrichtung entgegenwirkt. Wie leicht zu finden, ist die Zahl der Stösse, welche eine Platte in der Zeiteinheit von der Kugel erfährt,

$$Z = \frac{c}{2(a - 2r)},$$

die Kraft, welche also auf jede Platte in der Richtung der Plattenebene wirkt, ist

$$\frac{muc}{2(a - 2r)},$$

sie wird

$$K = \frac{mNuc}{2(a - 2r)} = \frac{mNc}{2l} u, \quad (42)$$

wenn N Kugeln vorhanden sind, wobei

$$l = a - 2r$$

die Weglänge ist, welche eine Kugel zwischen zwei auf einander folgenden Stössen zurücklegt. Diesen Fall wollen wir nun auf die Flüssigkeiten übertragen und damit eine Erklärung für die innere Reibung derselben geben.

Wir legen durch die Flüssigkeit horizontale Ebenen, welche von einander um den Abstand zweier Molekeln entfernt sind. Dieser Abstand wird sich nur um wenig von dem Durchmesser einer Molekel unterscheiden. Wir wollen ihn daher gleich $2r$ setzen, indem wir uns die Molekeln als Kugeln vom Radius r denken. Dieselben sollen sich wie die Kugeln bei unserem oben erwähnten Fall senkrecht zwischen den Ebenen mit der Geschwindigkeit c hin- und herbewegen. Die unterste Ebene sei in Ruhe, die oberste bewege sich mit einer bestimmten constanten Geschwindigkeit, Ist der Bewegungszustand in der Flüssigkeit stationär geworden, so muss sich jede Zwischenebene mit constanter

¹⁾ Siehe G. JÄGER, Wien. Ber. 102, pag. 253. 1893.

Geschwindigkeit bewegen, das ist aber nur möglich, wenn sie von der einen Seite so viel Bewegungsgrösse empfängt, als sie nach der anderen abgibt und für sämtliche Ebenen ist dieser Fall wiederum nur möglich, wenn das Geschwindigkeitsgefälle in der Flüssigkeit ein constantes ist. Dasselbe erhalten wir, wenn wir den Geschwindigkeitsunterschied zweier beliebigen benachbarten Ebenen durch ihren Abstand $2r$ dividiren. Es ist also

$$\frac{du}{dz} = \frac{u_2 - u_1}{2r},$$

wenn die oberhalb liegende Ebene die Geschwindigkeit u_2 , die darunter befindliche u_1 besitzt. Für die verzögernde Kraft auf die Flächeneinheit der oberen Schicht erhalten wir demnach

$$\eta \frac{du}{dz} = \eta \frac{u_2 - u_1}{2r},$$

wenn η der Reibungscoefficient der Flüssigkeit ist. Ist die Zahl der Molekeln in der Volumeneinheit N , so ist jene Zahl, welche zwischen zwei Ebenen auf die Flächeneinheit entfällt, $2rN$, und die in der Zeiteinheit übergeführte Bewegungsgrösse nach Gleichung (42)

$$\frac{rNm c}{l} (u_2 - u_1).$$

Wollen wir jetzt die Formel nicht mehr auf unseren fingirten Fall, sondern überhaupt auf die Flüssigkeitsreibung anwenden, so brauchen wir die Ebenen zwischen den Molekeln bloss wegzulassen und zu bedenken, dass sich die Molekeln nicht nach einer, sondern nach allen Richtungen des Raumes bewegen. Diese Bewegung lässt sich aber durch drei auf einander senkrechte ersetzen. Wir wollen daher für die Zahl der Zusammenstösse nur den dritten Theil der obigen einführen. Dann wird die in der Zeiteinheit von einer Molekelschicht auf die nächste übertragene Bewegungsgrösse gleich

$$\frac{rNm c}{3l} (u_2 - u_1)$$

sein, und diese Grösse ist wiederum gleich $\eta \frac{u_2 - u_1}{2r}$. Daraus folgt aber

$$\eta = \frac{2r^2 Nm c}{3l} = \frac{2r^2 \rho c}{3l},$$

wenn wir

$$Nm = \rho$$

setzen, wobei ρ nichts anderes als die Dichte der Flüssigkeit bedeutet.

Für l haben wir nun die mittlere Weglänge der Flüssigkeitsmolekeln einzusetzen. Für dieselbe fanden wir Gleichung (22)

$$l = \frac{3}{4} d \left(1 - \sqrt[3]{\frac{b}{v}} \right).$$

Wenn wir noch die Entfernung der Mittelpunkte zweier Molekeln

$$d = 2r$$

setzen, was ja nahezu der Fall ist, so

$$l = \frac{3}{2} r \left(1 - \sqrt[3]{\frac{b}{v}} \right)$$

und

$$\eta = \frac{4r\rho c}{9 \left(1 - \sqrt[3]{\frac{b}{v}} \right)}.$$

Diese Gleichung unterscheidet sich vom Reibungscoefficienten der Gase wesentlich dadurch, dass mit wachsender Temperatur η abnimmt, da die Grösse $\left(1 - \sqrt[3]{\frac{b}{v}}\right)$ ziemlich rasch zunimmt. Sonst lässt sich aus der Formel wenig herauslesen, doch wir werden später kennen lernen, dass sie in sehr einfacher Beziehung zur Wärmeleitung der Flüssigkeiten steht.

Wärmeleitung.

Besitzt ein Körper nicht an allen Stellen dieselbe Temperatur, so strömt die Wärme von den Punkten höherer zu jenen tieferer Temperatur. Je grösser dabei unter sonst gleichen Umständen die in der Zeiteinheit überströmende Wärmemenge ist, desto besser leitet der Körper die Wärme. Als Maass der Wärmeleitungsfähigkeit kann daher die Wärmemenge gelten, welche für eine bestimmte Anordnung in einer bestimmten Zeit durch einen bestimmten Querschnitt des Körpers geht. Die Wärmemenge dW , welche in der Secunde durch ein Flächenelement $dx dy$ des Körpers wandert, ist der Fläche des Elements und dem Temperaturgefälle $\frac{du}{dz}$ nach der Normale des Flächenelements proportional, kann also dargestellt werden durch

$$dW = -\kappa \frac{du}{dz} dx dy,$$

wobei κ eine von der Natur des Körpers abhängige Constante ist, die wir die Wärmeleitungsfähigkeit des Körpers nennen. Das negative Vorzeichen rührt davon her, dass die Wärme von den Punkten höherer zu jenen tieferer Temperatur strömt (s. Art. »Wärmeleitung«). Die Buchstaben x, y, z sollen sich auf ein rechtwinkliges Coordinatensystem beziehen. Ist die Temperatur in allen Punkten einer jeden zur (x, y) parallelen Ebene für alle Zeiten constant, so ist für jede solche Ebene $\frac{du}{dz}$ eine constante Grösse. Es passirt daher die Flächeneinheit unserer Ebene in der Secunde eine Wärmemenge

$$W = -\kappa \frac{du}{dz}.$$

Wird

$$\frac{du}{dz} = -1,$$

d. h. fällt auf der Strecke Eins parallel zur z -Axe die Temperatur um 1° ab, so wird

$$W = \kappa.$$

Mithin ist die Wärmeleitungsfähigkeit jene Wärmemenge, welche in der Zeiteinheit die Querschnittseinheit beim Temperaturgefälle Eins passirt.

Nachdem wir bereits die Ursache der inneren Reibung der Gase kennen, gestaltet sich die Erklärung der Wärmeleitung ungemein einfach. Da wir unter der Wärmemenge, welche ein Körper enthält, nichts anderes als die Gesamtheit der kinetischen Energie der kleinsten Theilchen verstehen, so ist die Wärmeleitungsfähigkeit natürlich nichts anderes als jener Betrag von kinetischer Energie, welcher unter den obigen Bedingungen die Querschnittseinheit des Körpers passirt. Dieser Transport von Energie wird wiederum durch das Hin- und Herfliegen der Molekeln bewirkt, indem jene Molekeln, welche aus warmen Schichten kommen, Energie an die kälteren Schichten abgeben, während jene Molekeln, welche aus kälteren in warme Schichten fliegen, in Folge der Zu-

sammenstösse einen Energiezuwachs erfahren. Wie also beim Vorgang der inneren Reibung in Folge der Zusammenstösse der Molekeln beständig ein Plus von Bewegungsgrösse von den schnelleren zu den langsamer bewegten Schichten übergeführt wird, so wird aus demselben Grund bei verschiedener Temperatur der Schichten Energie von den wärmeren zu den kälteren Schichten wandern.

Auf Grund der obigen Anordnung wollen wir annehmen, die Temperatur des Gases sei eine lineare Function von z , also

$$T = T_0 + \frac{dT}{dz} z,$$

wobei T_0 die absolute Temperatur in der (xy) -Ebene bedeutet. Wollen wir nun die Wärmemenge kennen lernen, welche in der Zeiteinheit die Flächeneinheit einer zur (xy) parallelen Ebene passiert, so brauchen wir bloss jede Molekel, welche die Ebene durchfliegt, mit

$$m\gamma \left(T_0 + \frac{dT}{dz} z \right)$$

zu multipliciren und sodann in entsprechender Weise den Integralwerth über sämtliche Molekeln zu bilden. Bedeutet nämlich m die Masse einer Molekel, γ die auf die Masseneinheit bezogene spezifische Wärme des Gases bei constantem Volumen (s. pag. 588) und z die Höhe jener Schicht, aus welcher die

Molekel kommt, so ist $m\gamma \left(T_0 + \frac{dT}{dz} z \right)$ nichts anderes als der Wärmehalt der Molekel. Dasselbe Verfahren hatten wir bei der Theorie der inneren Reibung zu beobachten. Nur hatten wir dort einer jeden Molekel die Bewegungsgrösse $m \left(u_0 + \frac{du}{dz} z \right)$ zuzuschreiben. Setzen wir also anstatt m das Produkt $m\gamma$, anstatt der Geschwindigkeit u die Temperatur T , so erhalten wir unmittelbar aus der Formel für die innere Reibung jene für die Wärmeleitung. Für erstere erhielten wir (pag. 573)

$$\eta = \frac{1}{3} c N m l = \frac{1}{3} \rho c l.$$

Mithin ergibt sich für die Wärmeleitung die Gleichung

$$\kappa = \frac{1}{3} c N m l \gamma = \frac{1}{3} \rho c l \gamma.$$

Wir haben absichtlich für die Entwicklung der Reibungsformel in ausführlicher Weise verschiedene Methoden angeführt, um uns jetzt bei der Wärmeleitung die verschiedenen Darstellungsweisen, wie sie von MAXWELL¹⁾, CLAUDIUS²⁾, STEFAN³⁾, v. LANG⁴⁾, BOLTZMANN⁵⁾, O. E. MEYER⁶⁾, BURBURY⁷⁾ gegeben wurden, ersparen zu können.

Indem wir die Wärmeleitung als ein Analogon der inneren Reibung auf fassten, liessen wir einige Umstände unberücksichtigt, von denen man von vornherein nicht weiss, ob sie auf die Wärmeleitung nicht von Einfluss sind. Bei der Reibung ist nämlich die Dichte des Gases an allen Punkten constant, desgleichen auch die mittlere Geschwindigkeit der Wärmebewegung der Molekeln.

¹⁾ Phil. mag. (4) 20, pag. 31. 1860; 35, pag. 214. 1868.

²⁾ Gasth. 105—156.

³⁾ Wien. Ber. 47 (2) 81. 1863; 72 (2), pag. 74. 1875.

⁴⁾ Wien. Ber. 64 (2), pag. 485. 1871; 65 (2), pag. 415. 1872. — POGG. Ann. 145, pag. 290. 1871; 148, pag. 157. 1872.

⁵⁾ Wien. Ber. 66 (2), pag. 330. 1872; 72 (2), pag. 458. 1875; 94 (2), pag. 891. 1887.

⁶⁾ Gasth. pag. 182—202, 331—338.

⁷⁾ Phil. mag. (5) 30, pag. 298—317. 1890.

Dies ist bei der Wärmeleitung nicht der Fall, da wir es hier ja mit einem Gas zu thun haben, dessen Temperatur sich von Schicht zu Schicht ändert. Da der Druck des Gases allseits constant sein muss, so folgt daraus, dass an Stellen höherer Temperatur das Gas weniger dicht ist als an kälteren Stellen, dass ferner auch die Molekeln in wärmeren Schichten eine grössere Geschwindigkeit haben als jene der kälteren. Bei genauer Ableitung der Wärmeleitungsfähigkeit ist dies zu berücksichtigen. Doch gelangten auch hier, ebenso wie bei den Versuchen einer exakten Theorie der inneren Reibung, die verschiedenen Forscher zu verschiedenen Resultaten. Natürlich unterscheiden sich alle wiederum nur durch einen constanten Faktor. Während nämlich aus unserer Theorie sich zwischen den Reibungscoefficienten η und der Wärmeleitungsfähigkeit α die Beziehung

$$\alpha = \eta \gamma$$

ergiebt, haben wir allgemeiner zu schreiben

$$\alpha = \varepsilon \eta \gamma,$$

wobei ε ein Faktor ist, für den, wie schon gesagt, verschiedene Werthe angegeben werden, welche zwischen den Grenzen 0.5 und 2.5 liegen. Aus den Beobachtungen scheint hervorzugehen, dass etwa das Mittel der theoretischen Grenzwerte, d. i.

$$\varepsilon = 1.5$$

am besten die thatsächlichen Verhältnisse wiedergiebt.

Wir konnten uns erlauben, die oben erwähnten Thatsachen, dass wir in verschiedenen Schichten des Gases verschiedene Dichte und verschiedene molekulare Geschwindigkeit haben, zu vernachlässigen, weil wir bereits in der Theorie der inneren Reibung den wahren Werth der mittleren Weglänge der Molekeln kennen gelernt haben. Wir wissen, dass die mittlere Weglänge eine ungemein kleine Grösse ist. Nun findet aber die Bewegung der Molekeln hauptsächlich in Räumen statt, deren Dimension der Grössenordnung der mittleren Weglänge entspricht. Für so kleine Räume kann man aber ohne Weiteres annehmen, dass wir es mit einer an allen Punkten des Raumes constanten Dichte und gleicher Weise constanten mittleren Geschwindigkeit der Molekeln zu thun haben. Wir konnten uns daher mit Recht erlauben, die Theorie der Wärmeleitung in gleicher Weise wie die der inneren Reibung zu behandeln.

Unsere Theorie giebt also vorerst das wichtige Resultat, dass zwischen innerer Reibung und Wärmeleitung eine sehr einfache Beziehung besteht. Aus der folgenden Tabelle, deren Daten nach den Angaben von O. E. MEYER¹⁾ zusammengestellt sind, ist ersichtlich, in wie weit die Theorie mit der Beobachtung übereinstimmt, wenn wir $\alpha = 1.5 \eta \gamma$ setzen.

	γ	η	α ber.	α beob.
Luft	0.1690	0.000190	0.0000482	0.0000480 525 558
Wasserstoff	2.2614	0.000093	0.0003434	0.0003324
Kohlenoxyd	0.1739	184	0.0000480	0.0000510
Stickstoff	0.1735	184	479	524
Sauerstoff	0.1550	212	493	563
Kohlensäure	0.1662	160	399	317
Stickoxydul	0.1740	160	418	363
Grubengas	0.4509	120	812	647
Aethylen	0.3242	109	530	414

¹⁾ Gasth., pag. 193 u. 194.

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass eine strenge Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung nicht vorhanden ist. Vor allem zeigt sich, dass κ nicht für alle Gase durch eine constante Grösse ersetzt werden kann; denn während für die zweiatomigen Gase mit Ausnahme des Wasserstoffs alle berechneten κ kleiner ausfallen als die beobachteten, ist es bei den drei- und mehr atomigen Gasen gerade umgekehrt. Es weist also die Beobachtung darauf hin, dass die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase auch von der Zahl der Atome bedingt wird, welche in einer Molekel vereinigt sind. Es läuft das, wie STEFAN und BOLTZMANN annahmen, darauf hinaus, dass sich die molekulare Energie anders fortpflanzt als die Atomenergie. Thatsächlich ergeben die auf diesen Gedanken fussenden Formeln von BOLTZMANN und O. E. MEYER eine bessere Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung als die einfache von uns hergeleitete Beziehung. Wir wollen uns damit begnügen, ohne weitere Ausführung auf diesen letzten Punkt hingewiesen zu haben, da die Theorie der Beziehung zwischen innerer Reibung und Wärmeleitung lange nicht auf so festen Füssen steht, wie viele andere Gebiete der kinetischen Gastheorie.

In so weit wir die specifische Wärme der Gase bei constantem Volumen als unabhängig vom Druck und von der Temperatur ansehen, also γ gleich einer Constanten setzen können, muss natürlich für die Abhängigkeit der Wärmeleitungsfähigkeit vom Druck und von der Temperatur genau dasselbe gelten wie für den Reibungscoefficienten. Wir erhalten also vor allem das zuerst von MAXWELL ausgesprochene Gesetz: Die Wärmeleitungsfähigkeit der Gase ist vom Druck derselben unabhängig, was auch zuerst von STEFAN und später von anderen für verschiedene Gase bestätigt worden ist. (s. Art. Wärmeleitung der Gase.)

Bezüglich der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur hätten wir wie bei der inneren Reibung der Gase zu erwarten, dass sie der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional ist. Dort hat sich aber gezeigt, dass die innere Reibung rascher zunimmt. Gleicher Weise findet das auch bei der Wärmeleitung statt. Aus den diesbezüglichen Versuchen von WINKELMANN (s. Art. »Wärmeleitung«) geht hervor, dass für jene Gase, deren specifische Wärme γ von der Temperatur unabhängig ist, innere Reibung und Wärmeleitung in gleichem Maasse mit der Temperatur wachsen, so dass mit dieser Beschränkung wie in dem früheren Fall die Gleichung

$$\kappa = \varepsilon \eta \gamma$$

den Thatsachen vollkommen entspricht.

Der Umstand, dass die Wärmeleitung rascher wächst als die Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur, findet ebenfalls genau dieselbe Erklärung wie die Abhängigkeit der inneren Reibung von der Temperatur (pag. 580). Man muss annehmen, dass die mittlere Weglänge eine Function der Temperatur ist.

Wir wollen noch darauf hinweisen, dass durch die Gleichung

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho c l \gamma,$$

die wir auch

$$l = \frac{3 \kappa}{\rho c \gamma}$$

schreiben können, die Möglichkeit gegeben ist, den absoluten Werth der mittleren Weglänge zu finden. Wie aus dem früheren hervorgeht, muss diese Gleichung Werthe ergeben, welche in der Grössenordnung mit jenen, die man aus der inneren Reibung ableitet, übereinstimmen, indem die nach den verschiedenen

Methoden gefundenen l nicht mehr von einander abweichen können, als die beobachteten Werthe der Wärmeleitungsfähigkeit und inneren Reibung von der theoretischen Gleichung

$$\alpha = \eta \gamma.$$

Wir machen jetzt einen Sprung von den Gasen zu den Flüssigkeiten und suchen eine Formel der Wärmeleitung derselben auf gleichem Wege zu gewinnen, der uns die Gleichung für die innere Reibung ergab. Natürlich handelt es sich uns auch hier wie dort nur um eine angenähert richtige Darstellung¹⁾.

»Stellen wir uns vorerst zwei parallele, ebene, horizontale Platten vom Abstand a vor. Zwischen denselben befinde sich eine Kugel vom Radius r , welche eine Bewegungsrichtung senkrecht gegen die beiden Platten besitzt. So oft die Kugel eine der Platten trifft, wird sie reflektirt, so dass sie beständig zwischen den beiden Platten hin- und herfliegt. Wir setzen nun voraus, dass, so oft die Kugel die obere Platte verlässt, sie mit einer Geschwindigkeit c_1 nach unten fliegt. Nach der Reflexion an der unteren Platte soll sie jedoch mit der Geschwindigkeit c_2 wieder emporfliegen. Hat die Kugel eine Masse m , so folgt daraus, dass durch das Hin- und Herfliegen der Kugel beständig Energie von der oberen Platte an die untere abgegeben werden muss, wenn

$$c_1 > c_2$$

ist, und zwar ist nach jedem Hin- und Hergang die übertragene Energiemenge

$$\frac{m c_1^2}{2} - \frac{m c_2^2}{2} \ll.$$

Führen wir diese Annahme in derselben Weise wie bei der inneren Reibung (pag. 582) weiter durch, so erhalten wir für die in der Zeiteinheit von oben nach unten von N Kugeln getragene Energiemenge

$$E = \frac{N m c (c_1^2 - c_2^2)}{4 l},$$

wobei c ein Mittelwerth von c_1 und c_2 ist. »Indem wir durch die Flüssigkeit parallele Ebenen vom Abstand des Durchmessers einer Molekel legen, erhalten wir für die Energiemenge, welche in der Zeiteinheit übertragen wird,

$$\frac{r N m c}{6 l} (c_1^2 - c_2^2),$$

wenn c_1 und c_2 jene mittleren Geschwindigkeiten der Molekeln sind, welche den Temperaturen t_1 und t_2 der beiden benachbarten Ebenen entsprechen. Dabei muss noch vorausgesetzt werden, dass die Molekeln jene Geschwindigkeit im Mittel annehmen, welche der Schichte zukommt, in der die Zusammenstöße stattfinden.«

Wir können die kinetische Energie einer Molekel

$$\frac{m c^2}{2} = \frac{m c_0^2}{2} (1 + \gamma t)$$

setzen, wenn $\frac{m c_0^2}{2}$ die entsprechende Energie der Molekel bei 0° bedeutet, wobei für Flüssigkeiten innerhalb eines grösseren Temperaturintervalls γ ebenfalls eine Function der Temperatur wird. »Für die Wärmeleitungsfähigkeit können wir nun schreiben.

$$\alpha = \frac{r N m c}{6 l} (c_1^2 - c_2^2) = \frac{r N m c}{6 l} c_0^2 \gamma (t_1 - t_2).$$

¹⁾ Siehe G. JÄGER, Wien. Ber. 102, pag. 483. 1893.

Da aber der Abstand unserer zwei Ebenen gleich $2r$ ist, so ist auch für das Temperaturgefälle Eins

$$t_1 - t_2 = 2r,$$

mithin

$$\alpha = \frac{r^2 Nm c}{3l} c_0^2 \gamma = \frac{r^2 \rho c}{3l} c_0^2 \gamma,$$

da

$$Nm = \rho$$

(Dichte der Flüssigkeit) ist.

Unsere Gleichung gewinnt Interesse, wenn wir sie in Beziehung mit der inneren Reibung bringen. Für den Reibungscoefficienten fanden wir (pag. 583)

$$\eta = \frac{2r^2 \rho c}{3l},$$

woraus folgt

$$\frac{\alpha}{\eta} = \frac{c_0^2 \gamma}{2}.$$

Bedenken wir noch, dass sich sowohl α als η mit der Temperatur in verschiedener Weise ändern, so folgt, dass auch, wie wir schon oben bemerkten, γ von der Temperatur abhängig ist.

Was den Werth von c_0^2 anbelangt, so kann derselbe bei den verschiedenen Flüssigkeiten sehr verschieden ausfallen, da er innerhalb sehr weiter Grenzen liegen kann. Daraus ersieht man, dass der Quotient $\frac{\alpha}{\eta}$ je nach der Natur der Flüssigkeit die verschiedensten Werthe annehmen kann, was die Beobachtung auch thatsächlich ergeben hat.

Die Grösse $\frac{m c^2}{2}$ ist die Energie der fortschreitenden Bewegung der Molekeln, also ein Theil der Gesamtenergie derselben. $\frac{m c_0^2}{2} \gamma$ ist sodann die Zunahme dieser Theilenergie, wenn die Temperatur der Flüssigkeit um 1° erhöht wird. Beziehen wir dies auf die Masseneinheit der Flüssigkeit, so ist $\frac{c_0^2 \gamma}{2}$ ein Theil der specifischen Wärme C , da ja die specifische Wärme nichts anderes als die Vermehrung der Gesamtenergie in der Masseneinheit Flüssigkeit bedeutet, wenn die Temperatur um 1° erhöht wird. Nun ist aber

$$\frac{c_0^2 \gamma}{2} = \frac{\alpha}{\eta},$$

woraus also folgt, dass

$$\frac{\alpha}{\eta} < C$$

sein muss. Diese Folgerung trifft, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist, auch in allen Fällen zu.

	α	η	C	$\frac{\alpha}{\eta}$
Wasser	0.000124	0.013	1.000	0.095
Alkohol	0.000487	0.0153	0.566	0.032
Aether	0.000405	0.0026	0.520	0.156
Choroform	0.000367	0.0065	0.233	0.056

Diese Tabelle bestätigt nicht nur unsere Behauptung, sondern sie zeigt gleichzeitig, entsprechend den früher gemachten Auseinandersetzungen (pag. 556),

dass die Energie der fortschreitenden Bewegung bei den Flüssigkeitsmolekeln nur ein sehr kleiner Theil der Gesamtenergie ist.

Wir werden noch Gelegenheit haben, auf die interessante Beziehung zwischen innerer Reibung und Wärmeleitung der Flüssigkeiten zurückzukommen.

Diffusion.

Schichtet man in einem Gefäss zwei Gase so übereinander, dass sich das leichtere oben befindet, so vermischen sich im Lauf der Zeit beide Gase, bis ein jedes an allen Stellen des Gefässes dieselbe Dichte besitzt. Man bezeichnet diese Erscheinung mit dem Namen Diffusion, und man hat den äusseren Vorgang derselben in analoge Formeln gebracht wie die Fortpflanzung der Wärme durch Leitung. (Siehe Art. »Diffusion«). Ist die Richtung, in welcher die Wanderung der Gase stattfindet, durch eine Gerade, deren Länge von einem beliebigen Punkt aus wir x nennen wollen, bestimmt, so erfolgt die Wanderung des einen Gases, dessen Partialdruck an der Stelle x wir p_1 nennen wollen, nach der Gleichung

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = \delta \frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2}, \quad (43)$$

in welcher die Constante δ . den Namen Diffusionscoëfficient führt. Es handelt sich uns nun darum, im Folgenden diese Gleichung aus der kinetischen Theorie der Gase abzuleiten.

Dass die Mischung zweier Gase nur verhältnissmässig langsam vor sich gehen kann, hat schon CLAUDIUS in seinen Arbeiten über die mittlere Weglänge der Gasmolekeln erklärt. Je kleiner die Weglänge und die wirkliche Geschwindigkeit der Gasmolekeln ist, desto langsamer werden sich die Gase mischen, indem in Folge der Zusammenstösse die Molekeln immer von Neuem von ihrer Bahn abgelenkt werden. Auf Grund dieser Anschauungsweise wurde die Theorie der Diffusion zuerst von MAXWELL¹⁾ entwickelt, mit welcher diejenige STEFAN'S²⁾ in mehrfacher Hinsicht übereinstimmt. Wir wollen uns im Folgenden dem Entwicklungsgang, welcher von O. E. MEYER³⁾ herrührt, anschliessen.

Sind in einem Gefäss zwei Gase gleichzeitig vorhanden, so gilt für dieselbe das DALTON'sche Gesetz

$$p_1 + p_2 = p,$$

wenn wir unter p_1 und p_2 die Partialdrucke, unter p den Gesamtdruck der Gase verstehen. Demnach muss

$$\frac{dp_1}{dx} + \frac{dp_2}{dx} = 0$$

sein, da ja p eine an allen Punkten des Gefässes constante Grösse ist. Mithin

$$\frac{dp_1}{dx} = - \frac{dp_2}{dx}.$$

Wir machen nun die Annahme, wir hätten in einem aufrechtstehenden cylindrischen Gefäss zwei Gase so übereinander geschichtet, dass sie parallel zur Cylinderaxe gegeneinander wandern, und dass an allen Stellen eines Querschnitts senkrecht auf die Cylinderaxe p_1 also auch p_2 constant ist. Sehen wir die Cylinderaxe gleichzeitig als x -Axe an, so giebt $\frac{dp_1}{dx}$ die Druckänderung des

1) Phil. mag. (4) 20, pag. 21. 1860; 35, pag. 199. 1868.

2) Wien. Ber. 65 (2), pag. 323. 1872.

3) Gasth. pag. 162 u. 327.

oberen Gases in der Richtung von oben nach unten, $-\frac{d\phi_1}{dx}$ jene des zweiten Gases ebenfalls in der Richtung von oben nach unten. Wir wählen nun unsere Anordnung so, dass $\frac{d\phi_1}{dx}$ eine constante Grösse, mithin

$$\frac{d^2\phi_1}{dx^2} = 0$$

ist. Es geht dann die Gleichung (43) in die einfachere

$$\delta \frac{d\phi_1}{dx} = -C$$

über, und wir verstehen unter C jenes Gasvolumen, bezogen auf den Normaldruck p , welches in der Zeiteinheit durch die Querschnittseinheit wandert. Da

$$\phi_1 = \frac{N_1 m_1 c_1^2}{3}, \quad \phi_2 = \frac{N_2 m_2 c_2^2}{3},$$

so muss auch wegen

$$m_1 c_1^2 = m_2 c_2^2, \\ N_1 + N_2 = N$$

und

$$\frac{dN_1}{dx} = -\frac{dN_2}{dx} = \text{const.}$$

sein. Da die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit für alle Punkte unseres Gefässes dieselbe sein muss, so ist auch der Diffusionscoefficient δ für beide Gase derselbe.

Setzen wir

$$\frac{dN_1}{dx} = -\alpha,$$

so

$$N_1 = \mathfrak{N}_1 - \alpha x, \quad N_2 = \mathfrak{N}_2 + \alpha x,$$

wenn die Werthe von N_1 bezüglich N_2 für $x = 0$ entsprechend \mathfrak{N}_1 und \mathfrak{N}_2 sind. Und es ist jetzt unsere Aufgabe zu untersuchen, wie viel Molekeln eines jeden Gases in der Zeiteinheit die Querschnittseinheit passiren. Wir werden finden, dass in Folge der oben erfolgten Anordnung mehr Molekeln des ersten Gases in der Richtung der x als entgegengesetzt wandern. Die Differenz beider Zahlen ergibt dann die von der einen Seite nach der anderen des Querschnitts übergetretene Gasmenge, aus welcher sich sodann die Grösse des Diffusionscoefficienten berechnen lässt.

Denken wir uns in der Entfernung x zwei zur (yz) -Ebene parallele Ebenen, welche um dx von einander abstehen. Aus diesen schneiden wir die Flächeneinheit heraus, sodass ein Cylinder von der Grundfläche Eins und der Höhe dx entsteht. In demselben befinden sich dann $N_1 dx$ Molekeln des einen Gases. Die mittlere Weglänge einer Molekel desselben sei l_1 , die Geschwindigkeit c_1 , so erfolgen in unserem Cylinder in der Zeiteinheit

$$\frac{N_1 c_1}{l_1} dx$$

Zusammenstösse. Das heisst, ebensoviel Molekeln fliegen in der Zeiteinheit von unserem Cylinder aus. Von diesen $\frac{N_1 c_1}{l_1} dx$ Molekeln legen

$$\frac{N_1 c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}}{l_1^2} dx dr$$

(siehe pag. 572) einen Weg zwischen r und $r + dr$ zurück. Nennen wir den Winkel, welchen die Bewegungsrichtung einer Molekel mit der negativen Richtung der x -Axe einschliesst, ϑ , so werden alle Molekeln, für welche

$$r \cos \vartheta > x$$

ist, die (yz) -Ebene passiren. Die Zahl, welche unter dem Winkel ϑ ausfliegt, ist

$$\frac{N_1 c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}}{2 l_1^2} dx dr \sin \vartheta d\vartheta,$$

(pag. 529) mithin die Gesamtzahl, welche die (yz) -Ebene passiren kann.

$$\frac{N_1 c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}}{2 l_1^2} dx dr \int_0^{\arccos \frac{x}{r}} \sin \vartheta d\vartheta = \frac{N_1 c_1 e^{-\frac{r}{l_1}} \left(1 - \frac{x}{r}\right)}{2 l_1^2} dx dr.$$

Wollen wir alle Molekeln, welche aus einer Tiefe zwischen $x = 0$ und $x = r$ kommen, und die Flächeneinheit der (yz) -Ebene durchsetzen, so haben wir unseren Ausdruck nach x innerhalb der Grenzen 0 und r zu integriren. Dabei ist zu beachten, dass

$$N_1 = \mathfrak{N}_1 - \alpha x$$

ist. Wir haben demnach

$$\begin{aligned} \int_0^r \frac{N_1 c_1 e^{-\frac{r}{l_1}} \left(1 - \frac{x}{r}\right)}{2 l_1^2} dr dx &= \frac{c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}}{2 l_1^2} dr \int_0^r (\mathfrak{N}_1 - \alpha x) \left(1 - \frac{x}{r}\right) dx \\ &= \frac{c_1 e^{-\frac{r}{l_1}}}{2 l_1^2} dr \left[\mathfrak{N}_1 x - \left(\alpha + \frac{\mathfrak{N}_1}{r}\right) \frac{x^2}{2} + \frac{\alpha}{r} \frac{x^3}{3} \right]_0^r = \left(\mathfrak{N}_1 - \frac{\alpha r}{3}\right) \frac{c_1 r e^{-\frac{r}{l_1}}}{4 l_1^2} dr. \end{aligned}$$

Integriren wir schliesslich diesen Ausdruck noch nach r zwischen den Grenzen 0 und ∞ , so erhalten wir die Zahl sämtlicher Molekeln des ersten Gases, welche in der Zeiteinheit die Flächeneinheit der (yz) -Ebene in der Richtung der negativen x -Axe passiren. Dies ergibt

$$\frac{\mathfrak{N}_1 c_1}{4 l_1^2} \int_0^\infty r e^{-\frac{r}{l_1}} dr - \frac{\alpha c_1}{12 l_1^2} \int_0^\infty r^2 e^{-\frac{r}{l_1}} dr = \frac{\mathfrak{N}_1 c_1}{4} - \frac{\alpha c_1 l_1}{6}.$$

Auf ganz dieselbe Weise finden wir die Zahl der Molekeln, welche in entgegengesetzter Richtung die (yz) -Ebene passiren. Es ergibt sich dafür

$$\frac{\mathfrak{N}_1 c_1}{4} + \frac{\alpha c_1 l_1}{6}$$

Subtrahiren wir beide Zahlen von einander, so erhalten wir als Ueberschuss auf der positiven Seite der (yz) -Ebene

$$\frac{\alpha c_1 l_1}{3}.$$

Auf analoge Weise ergibt sich für den Ueberschuss der Molekeln des zweiten Gases auf der negativen Seite

$$\frac{\alpha c_2 l_2}{3}.$$

Im Allgemeinen werden natürlich die Grössen $c_1 l_1$ und $c_2 l_2$ von einander verschieden sein, d. h. es werden

$$\frac{\alpha}{3} (c_1 l_1 - c_2 l_2)$$

mehr Molekeln nach der positiven Seite der (yz) -Ebene wandern als nach der negativen. Damit demnach die Bedingung

$$N_1 + N_2 = N$$

gewahrt bleibt, werden $\frac{\alpha}{3}(c_1 l_1 - c_2 l_2)$ Molekeln des Gemisches, welches in der (yz) -Ebene vorhanden ist, nach der negativen Seite übergehen. Die Gesamtzahl der Molekeln des ersten Gases, welche in der Zeiteinheit die Flächeneinheit des Querschnitts nach der positiven Richtung passiren, ist daher

$$\frac{\alpha c_1 l_1}{3} - \frac{\alpha}{3}(c_1 l_1 - c_2 l_2) \frac{N_1}{N} = \frac{\alpha}{3N}(c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1).$$

Dieselbe Zahl erhält man natürlich für das entgegengesetzt wandernde Gas. Was für die (yz) -Ebene, das gilt natürlich auch für jede parallele Ebene. Wir können daher für die Zahl der passirenden Molekeln allgemein schreiben

$$Z = \frac{\alpha}{3N}(c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1).$$

Bevor wir weiter gehen, wollen wir uns erst wegen einer Vernachlässigung rechtfertigen, welche wir uns bezüglich der mittleren Weglängen l_1 und l_2 erlaubt haben. Dieselben sind natürlich von dem jeweiligen N_1 und N_2 abhängig, also ebenso eine Function von x wie diese Grössen. Beachten wir aber die geringe Grösse der mittleren Weglänge, und dass die Tiefe, aus welcher die die (yz) -Ebene passirenden Molekeln kommen, in den weitaus meisten Fällen von derselben Grössenordnung ist, so können wir ohne nennenswerthen Fehler l_1 und l_2 als unabhängig von x annehmen. Dies dürfte natürlich nicht mehr geschehen, wenn z. B. in unserer Rechnung die Differenz der Werthe von l_1 für zwei verschiedene x vorkommen würde, weil es sich dann nur um die Aenderung und nicht um die wirkliche Grösse von l_1 handeln würde, wie wir es in unserer Rechnung z. B. bei den Grössen N_1 und N_2 sahen, weshalb wir sie auch als Functionen von x einführen mussten.

Von früher her wissen wir, dass

$$\alpha = - \frac{dN_1}{dx}$$

ist. Es ist daher die Zahl der Molekeln des ersten Gases, welche in der Zeiteinheit die Flächeneinheit passiren, durch den Ausdruck

$$- \frac{1}{3N}(c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1) \frac{dN_1}{dx}$$

gegeben. Wir denken uns nun senkrecht auf die Strömungsrichtung zwei Ebenen in der Entfernung dx von einander, so wird durch die Flächeneinheit der ersten Ebene entsprechend dem zuletzt gefundenen Ausdruck in der Secunde eine bestimmte Zahl Z Molekeln des ersten Gases gehen. In derselben Zeit werden durch die zweite Ebene eine Zahl

$$Z' = Z + \frac{\partial Z}{\partial x} dx$$

gehen. Es wird daher zwischen den beiden Ebenen ein Ueberschuss

$$- \frac{\partial Z}{\partial x} dx = \frac{1}{3N}(c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1) \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} dx$$

zurückbleiben, indem wir nach den oben gemachten Voraussetzungen die Glieder mit $\left(\frac{dN_1}{dx}\right)^2$ vernachlässigen können. Da das Volumen, welches von unseren beiden Ebenen begrenzt wird, gleich dx ist, so können wir die Zunahme von N_1 in der Zeiteinheit auch durch $\frac{\partial N_1}{\partial t} dx$ bezeichnen, woraus folgt, dass

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = \frac{1}{3N} (c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1) \frac{\partial^2 N_1}{\partial x^2}$$

ist. Multipliciren wir beide Seiten dieser Gleichung mit $\frac{m_1 c_1^2}{3}$ und beachten, dass

$$\frac{N_1 m_1 c_1^2}{3} = p_1$$

ist, so erhalten wir

$$\frac{\partial p_1}{\partial t} = \frac{1}{3N} (c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1) \frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2} = \delta \frac{\partial^2 p_1}{\partial x^2}.$$

Das ist aber die eingangs erwähnte Gleichung (43) für die Diffusion, weshalb der Diffusionscoefficient durch

$$\delta = \frac{1}{3N} (c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1)$$

gegeben ist.

Es handelt sich uns jetzt darum, die entsprechenden Ausdrücke für l_1 und l_2 , d. h. die mittlere Weglänge, welche eine Molekel des ersten bzw. zweiten Gases in dem Gemisch beider Gase zurücklegt, zu finden. Dazu gelangen wir am einfachsten auf folgende Weise. Der Durchmesser einer Molekel des ersten Gases sei σ_1 , des zweiten σ_2 . Berührt eine Molekel erster Art eine zweiter, so ist die Entfernung ihrer Mittelpunkte

$$\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} = \sigma.$$

Um die mittlere Weglänge l_1 zu finden, vergrössern wir die Radien aller Molekeln um σ_1 , so ändert sich, wie wir von früher her (pag. 528) wissen, in der Berechnung der mittleren Weglänge einer Molekel nichts, wenn wir dieselbe als wandernden Punkt auffassen. Dieser Punkt hat die Geschwindigkeit c_1 . Wären daher alle Molekeln mit Ausnahme unseres Punkts in Ruhe, so würden in der Zeiteinheit

$$N_1 \pi \sigma_1^2 c_1$$

Zusammenstösse mit Molekeln des ersten Gases,

$$N_2 \pi \sigma^2 c_1$$

Zusammenstösse mit solchen des zweiten erfolgen. Das Resultat lässt sich unmittelbar auf Molekeln in Bewegung anwenden, wenn wir anstatt der Geschwindigkeit c_1 die relative Geschwindigkeit einführen, welche unser Punkt gegenüber den Molekeln des ersten bzw. zweiten Gases hat. Dafür fanden wir aber die

Werthe $\frac{4c_1}{3}$ (pag. 529), bezüglich $\frac{3c_1^2 + c_2^2}{3c_1}$ (pag. 530), vorausgesetzt, dass $c_1 > c_2$ ist, mithin ergibt sich für die Zahl der Zusammenstösse einer Molekel erster Art

$$Z_1 = \frac{4N_1 \pi \sigma_1^2 c_1}{3} + \frac{3c_1^2 + c_2^2}{3c_1} N_2 \pi \sigma^2.$$

Nun ist aber

$$Z_1 = \frac{c_1}{l_1},$$

daher

$$l_1 = \frac{1}{\frac{4}{3} N_1 \pi \sigma_1^2 + \frac{3c_1^2 + c_2^2}{3c_1} N_2 \pi \sigma^2}.$$

Berücksichtigen wir noch, dass

$$m_1 c_1^2 = m_2 c_2^2,$$

so wird

$$l_1 = \frac{1}{\frac{4}{3} N_1 \pi \sigma_1^2 + \frac{3m_2 + m_1}{3m_2} N_2 \pi \sigma^2}.$$

Ganz analog ergibt sich für die mittlere Weglänge der Molekeln zweiter Art

$$l_2 = \frac{1}{\frac{4}{3} N_2 \pi \sigma_2^2 + \frac{3c_1^2 + c_2^2}{3c_1c_2} N_1 \pi \sigma^2} = \frac{1}{\frac{4}{3} N_2 \pi \sigma_2^2 + \frac{3m_2 + m_1}{3\sqrt{m_1m_2}} N_1 \pi \sigma^2}.$$

Diese Ausdrücke sind in unsere Gleichung für den Diffusionscoefficienten an Stelle der mittleren Weglängen l_1 und l_2 einzusetzen.

Um die Abhängigkeit des Diffusionscoefficienten vom Druck und der Temperatur kennen zu lernen, genügt es, wie wir schon öfter gethan haben, für die einzelnen Grössen Mittelwerthe einzuführen. Wir wollen deshalb

$$c_1 l_1 N_2 + c_2 l_2 N_1 = c l N$$

und

$$l = \frac{3}{4 N \pi \sigma^2}$$

setzen. Dann wird

$$\delta = \frac{c}{4 N \pi \sigma^2}.$$

Bedenken wir noch, dass

$$\frac{N m c^2}{3} = p,$$

also

$$N = \frac{3p}{m c^2}$$

ist, so folgt

$$\delta = \frac{m c^3}{12 p \pi \sigma^2}.$$

Die Beobachtung (s. Art. Diffusion) hat ergeben, dass der Diffusionscoefficient verkehrt dem Gesamtdruck beider Gase und direkt proportional dem Quadrat der absoluten Temperatur T ist. Die erste Thatsache ergibt unsere Formel unmittelbar. Für die Abhängigkeit des δ von der Temperatur erhalten wir aber die Beziehung, dass es der $\frac{3}{2}$ ten Potenz der absoluten Temperatur proportional ist, da ja c^2 proportional T ist. Es ist also in diesem Punkt gerade so wie bei der inneren Reibung und der Wärmeleitung keine Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung. Die Ursachen davon sind hier dieselben wie dort. Sie sind darin zu finden, dass wir l bezüglich σ als Function der Temperatur aufzufassen haben, und zwar so, dass l mit der Temperatur zunimmt. Wir werden Näheres darüber noch bei der Behandlung der allgemeinen Eigenschaften der Molekeln kennen lernen.

Aus unserer Theorie folgt ferner, dass der Diffusionscoefficient auch von der Art der Mischung, das heisst vom Verhältniss $\frac{N_1}{N_2}$ abhängig ist, was aus MAXWELL's und STEFAN's Theorie nicht folgt. Es lässt sich jedoch aus den Beobachtungen kein Vorzug der einen Formel vor der anderen nachweisen.

Es war ein glücklicher Einfall STEFAN's, den Diffusionscoefficienten unmittelbar aus den Reibungscoefficienten der einzelnen Gase zu berechnen. Wir fanden ja (pag. 573), dass die Kenntniss des Reibungscoefficienten η auch jene der mittleren Weglänge vermittelt, indem

$$\eta = \frac{1}{3} l \rho c$$

(ρ = Dichte des Gases) ist. Da ferner

$$l = \frac{3}{4 N \pi \sigma^2},$$

also

$$N\pi\sigma^2 = \frac{3}{4l}$$

ist, so folgt nach dieser Formel

$$\sigma_1^2 = \frac{3}{4N\pi\lambda_1}, \quad \sigma_2^2 = \frac{3}{4N\pi\lambda_2},$$

wobei wir jetzt unter λ_1 und λ_2 die entsprechenden mittleren Weglängen in den ungemischten Gasen verstehen. Da wir ferner

$$\frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} = \sigma$$

setzen, so erhalten wir schliesslich noch

$$\sigma^2 = \frac{3}{16N\pi} \left(\frac{1}{\sqrt{\lambda_1}} + \frac{1}{\sqrt{\lambda_2}} \right)^2.$$

Falls demnach die Reibungscoefficienten bekannt sind, so können wir nach dieser Formel direkt die Diffusionscoefficienten berechnen, vorausgesetzt, dass eben unsere Theorie richtig ist. Es wird uns daher die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung gleichzeitig ein Prüfstein für die Haltbarkeit unserer Theorie sein.

Von O. E. MEYER¹⁾ wurde zu dem Zweck folgende Tabelle zusammengestellt, welche die berechneten und die beobachteten Diffusionscoefficienten enthält.

	δ ber.	δ beob.
Wasserstoff-Sauerstoff . .	0·688	0·722
„ -Kohlenoxyd . .	0·665	0·642
„ -Kohlensäure . .	0·575	0·556
„ -schweflige Säure	0·499	0·480
Kohlenoxyd-Sauerstoff . .	0·174	0·180
Sauerstoff-Kohlensäure . .	0·133	0·161
Kohlenoxyd- „ . .	0·133	0·160
Grubengas- „ . .	0·139	0·159
Luft- „ . .	0·133	0·142
Stickoxydul- „ . .	0·097	0·089

Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung muss thatsächlich eine befriedigende genannt werden, und sie ist jedenfalls ein sicheres Zeichen dafür, dass, wenn wir auch nicht eine in allen Stücken strenge Theorie besitzen, dieselbe jedenfalls im Wesentlichen die Thatsachen wiedergibt.

Bevor wir weiter gehen, wollen wir noch einmal auf die Formel

$$\delta = \frac{m c^3}{12 p \pi \sigma^2}$$

zurückgreifen, in welcher m , c und σ Mittelwerthe aus den entsprechenden Grössen beider gegeneinander fließenden Gase sind. Wir werden dann für den Reibungscoefficienten des Gasgemenges ebenfalls einen Mittelwerth

$$\eta = \frac{1}{3} l \rho c$$

und für die Wärmeleitung

$$\kappa = \frac{1}{3} l \rho c \gamma$$

aufstellen können. Erinnern wir uns noch, dass

¹⁾ Theorie der Gase, pag. 178.

$$l = \frac{3}{4N\pi\sigma^2},$$

so folgt aus diesen Formeln ohne weiteres

$$\delta = \frac{\eta}{\rho},$$

also eine sehr einfache Beziehung zwischen Diffusions- und Reibungscoefficienten, indem dieser gleich dem Produkt aus jenem und der Dichte ρ des Gasmengens ist. Gleicher Weise erhalten wir

$$\delta = \frac{\kappa}{\rho\gamma},$$

eine einfache Beziehung zwischen den Coefficienten der Diffusion und der Wärmeleitung. Wir können füglich auch $\frac{\kappa}{\rho\gamma}$ die Temperaturleitungsfähigkeit des Gasmengens bei constantem Volumen nennen und erhalten dadurch den bemerkenswerthen Satz: Der Diffusionscoefficient zweier Gase ist gleich der Temperaturleitungsfähigkeit des Gasmischens bei constantem Volumen.

Wir haben bei der Ableitung des Diffusionscoefficienten eine Methode befolgt, welche von der MAXWELL's und STEFAN's vollständig abweicht. Es würde uns zu weit führen, deren Theorien vollständig wiederzugeben, doch wollen wir uns wenigstens den Gedankengang vor Augen führen. Wir nehmen an, dass sich bezüglich des Drucks ein jedes Gas so verhält, als wäre es nur für sich da, dass es jedoch bei der Bewegung gegen ein anderes einen Widerstand erfährt, welcher von der Dichte ρ_1 des einen und ρ_2 des zweiten Gases, sowie von deren Strömungsgeschwindigkeiten u_1 bezüglich u_2 in der Weise abhängt, dass

$$-\frac{\partial p_1}{\partial x} - A_{12} \rho_1 \rho_2 (u_1 - u_2) = \rho_1 f_1, \quad -\frac{\partial p_2}{\partial x} - A_{12} \rho_1 \rho_2 (u_2 - u_1) = \rho_2 f_2$$

ist. (S. Art. »Diffusion«). Es hängt dann der Diffusionscoefficient δ mit der Constanten A_{12} durch die Beziehung

$$\delta = \frac{1}{A_{12}} \frac{p_0}{d_1 d_2} \cdot \frac{T^2}{T_0^2} \cdot \frac{1}{p}$$

zusammen, »worin p_0 den Normaldruck, unter welchem die beiden Gase bei der absoluten Temperatur T_0 die Dichten d_1 und d_2 haben, ferner p den Druck und T die absolute Temperatur des Gasmengens während des Versuchs bedeuten.« Da die Constante A_{12} die Grösse des Widerstands bestimmt, welchen ein Gas vom anderen erfährt, so wird es sich darum handeln, einen Ausdruck für die Bewegungsgrösse zu finden, welche das eine Gas an das andere in der Zeiteinheit abgibt, da ja damit der Widerstand gemessen wird. Dieser Widerstand wird gefunden, indem man zuerst den Mittelwerth der Bewegungsgrösse sucht, welche eine Molekel des einen Gases beim Zusammenstoss mit einer des zweiten Gases an diese abgibt. »Der Werth, welchen der Widerstand W für zwei mit den Geschwindigkeiten u_1 und u_2 bewegte Gase erhält, ist

$$W = A_{12} \rho_1 \rho_2 (u_1 - u_2) = \frac{4a}{3} \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (u_1 - u_2),$$

und bedeutet a die Anzahl der Zusammenstösse, welche zwischen den Molekeln erster und zweiter Art in der Einheit der Zeit und des Raumes erfolgen, wenn die beiden Gase in Ruhe diesen Raum erfüllen.« Wir erhalten dafür die Beziehung

$$a = N_1 N_2 \pi \sigma^2 \sqrt{c_1^2 + c_2^2}.$$

Setzt man den Werth von a in die Formel für W , bemerkt dass

$$N_1 m_1 = \rho_1, \quad N_2 m_2 = \rho_2,$$

so ergibt sich

$$A_{12} = \frac{4\pi\sigma^2}{3} \cdot \frac{\sqrt{c_1^2 + c_2^2}}{m_1 + m_2}.$$

Diese Grösse ist vom Druck unabhängig, jedoch proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur, so dass sich für δ bezüglich des Drucks und der Temperatur dieselbe Beziehung ergibt wie aus der von uns abgeleiteten Formel. Sie unterscheidet sich aber von dieser dadurch, dass δ unabhängig von dem Mischungsverhältniss beider Gase ist.

Aus den beobachteten Werthen für die Diffusionscoefficienten ist es möglich, die Grössen der mittleren Weglängen l_1 und l_2 und aus diesen weiter λ_1 und λ_2 zu finden, so dass wir also auch in der Diffusion ein Mittel gefunden haben, die absoluten Werthe der mittleren Weglängen zu bestimmen. Dass wir dadurch auf ganz ähnliche Grössen kommen, wie nach den Methoden, die wir bei der Theorie der inneren Reibung und Wärmeleitung kennen gelernt haben, geht unmittelbar aus dem Umstand hervor, dass es uns gelungen ist, den Diffusionscoefficienten aus den Reibungscoefficienten der einzelnen Gase zu berechnen.

Zur Vervollständigung der Literatur über die Diffusion der Gase wollen wir noch anführen:

MAXWELL, Trans. Cambr. Soc. 12, pag. 547—576.

L. BOLTZMANN, Wien. Ber. 65 (2), pag. 323. 1872; 94 (2), pag. 891—918. 1887.

S. H. BURBURY, Phil. Mag. 30, pag. 298—317. 1890.

Allgemeine Eigenschaften der Molekeln.

Zu den interessantesten und, wir können ruhig sagen, grossartigsten Erfolgen der kinetischen Gastheorie gehört unstreitig die Möglichkeit, dass sie uns direkt Aufschlüsse über viele Eigenschaften der Molekeln giebt, von welchen wir vor dem nur eine sehr unsichere oder gar keine Vorstellung hatten.

Wir haben bereits früher (pag. 546) erwähnt, dass wir genöthigt sind, zwischen den Molekeln Abstossungskräfte anzunehmen. Zu dieser Annahme sah sich auch MAXWELL genöthigt und zwar in Folge des abweichenden Verhaltens zwischen Theorie und Beobachtung bei der Aenderung der inneren Reibung, der Wärmeleitung und der Diffusion mit der Temperatur. Auch wir erwähnten bereits, dass wir zur Erklärung dieser Abweichung genöthigt sind, die mittlere Weglänge und von da weiterschliessend den Durchmesser der Molekel als Function der Temperatur anzusehen. Nach STEFAN ist dies folgendermaassen zu verstehen. Stossen zwei elastische Kugeln aufeinander, so wird immer eine gewisse Zeit vergehen müssen, bis die Kugeln zur Ruhe kommen und die entsprechend entgegengesetzte Geschwindigkeitscomponente annehmen. Je grösser im Mittel die Geschwindigkeit ist, mit welcher die Molekeln aufeinander stossen, d. h. je höher die Temperatur des Gases ist, desto länger wird die Zeit des Stosses dauern, was denselben Effect hat, als würden die Durchmesser der Molekeln entsprechend kleiner. MAXWELL betrachtet die Molekeln als Massenpunkte, welche auf einander Abstossungskräfte ausüben. Indem er aus den Beobachtungen folgert, dass sich die innere Reibung eines Gases proportional der absoluten Temperatur, die Diffusionsgeschwindigkeit proportional dem Quadrate derselben ändert, wohingegen die Theorie nur die $\frac{1}{2}$ te, bezüglich $\frac{3}{2}$ te Potenz der absoluten Temperatur ergibt, wählt er die Abstossungskräfte so, dass in der Formel für die innere Reibung

$$\eta = \frac{1}{3} \rho c l = \frac{m c}{4 \pi \sigma^2},$$

desgl. für die Diffusionsconstante

$$\delta = \frac{m c^3}{12 \rho \pi \sigma^2}$$

die Grösse σ^2 verkehrt proportional der Geschwindigkeit c ausfällt; denn dann ist η proportional c^2 , δ proportional c^4 , was der ersten, bezüglich zweiten Potenz der absoluten Temperatur entspricht. Denken wir uns, es lasse sich das Potential für die Abstossung zwischen zwei Molekeln durch die $-n$ -Potenz des Abstandes der Molekeln ausdrücken, und nehmen wir der Einfachheit halber an, die eine Molekel sei fix, die andere vollführe einen centralen Stoss, so muss die kinetische Energie der bewegten Molekel $\frac{m c^2}{2}$ in der Entfernung σ von der fixen gleich Null werden. Es muss also

$$\frac{m c^2}{2} = \frac{k}{\sigma^n}$$

($k = \text{const}$), mithin

$$\sigma^n = \frac{2k}{m c^2}$$

sein. Soll nun σ^2 verkehrt proportional c sein, so haben wir

$$n = 4,$$

also die Kraft verkehrt proportional der fünften Potenz der Entfernung zu setzen. Wie jedoch spätere experimentelle Untersuchungen gezeigt haben, lässt sich auch diese Annahme nicht festhalten. Es wurden daher von verschiedener Seite Versuche gemacht, die Wirkung der Molekularkräfte zu studiren, ohne dass jedoch die Frage endgültig gelöst worden wäre¹⁾.

Die von uns gewonnenen Formeln für die verschiedenen Eigenschaften der Gase geben uns auch Aufschluss über eine Reihe von Grössen, die in innigem Zusammenhang mit der Grösse der Molekeln stehen, ja wir werden zeigen, dass wir die Durchmesser der Molekeln selbst berechnen können.

Aus der Formel für die mittlere Weglänge

$$l = \frac{3}{4 N \pi \sigma^2}$$

können wir unmittelbar den Gesamtquerschnitt der in der Volumeinheit enthaltenen Molekeln finden, da ja $\pi \sigma^2$ nichts anderes als der vierfache Querschnitt einer Molekel ist. Wir erhalten demnach für den Gesamtquerschnitt der N -Molekeln

$$Q = \frac{1}{4} N \pi \sigma^2 = \frac{3}{16 l}.$$

Es lässt sich also aus dem bekannten Werth der mittleren Weglänge sehr leicht Q berechnen. In folgender Tabelle mögen für einige Gase die Werthe dieser Querschnittssumme in cm^2 nach O. E. MEYER²⁾ angegeben werden. Dieselben beziehen sich auf ein cm^3 Gas unter dem Druck einer Atmosphäre.

¹⁾ BOLTZMANN, Wien. Ber. 66 (2), pag. 213. 1872; 89 (2), pag. 714—723; WIED. Ann. 24, pag. 37—45. 1885. — W. SUTHERLAND, Phil. mag. (5) 22, pag. 81—95. 1886; 24, pag. 113—134, 168—188. 1887; 35, pag. 210—295. 1893; 36, pag. 507—531. 1893.

²⁾ Gastheorie, pag. 207.

Wasserstoff . . . H ₂	9500	Chlor Cl ₂	37300
Kohlenoxyd . . . CO	18000	Wasserdampf . . . H ₂ O	27200
Stickstoff N ₂	17900	Kohlensäure . . . CO ₂	26000
Stickoxyd NO	18400	Ammoniak NH ₃	24000
Sauerstoff O ₂	16700	Cyan C ₂ N ₂	42200

Es ist auffallend, wie gross der Gesamtquerschnitt der einzelnen Gasmengen ist, beträgt er ja bei Cyan über 4 *m*². Wir können daraus nur schliessen, dass die Materie ungemein fein vertheilt sein muss, so dass die Durchmesser der Molekeln sehr klein ausfallen müssen: denn je dünner wir sozusagen einen Körper walzen, eine um so grössere Fläche wird er bedecken können.

Bringen wir eine gewisse Gasmenge auf ein immer kleineres Volumen, und setzen wir das so lange fort, bis selbst die grössten Druckkräfte keine Verringerung des Volumens mehr hervorbringen, so müssen wir annehmen, dass die Molekeln den ihnen zur Verfügung stehenden Raum vollständig mit Materie ausfüllen. War das ursprüngliche Volumen Eins, die darin enthaltene Zahl der Molekeln *N*, so wird, da $\frac{3}{4}N\pi\sigma^2$ das achtfache Molekularvolumen ist, das neue Volumen

$$v = \frac{1}{6} N\pi\sigma^2.$$

Dieses Volumen nennt LOSCHMIDT¹⁾ den Condensations- oder Verdichtungscoëfficienten, weil er annimmt, dass im flüssigen Zustand dieses Volumen nahezu erreicht ist. Es ist mithin *v* eine der Messung zugängliche Grösse. Aus der letzten und der Gleichung für die mittlere Weglänge

$$l = \frac{3}{4N\pi\sigma^2}$$

folgt unmittelbar

$$\sigma = 8vl.$$

Wir erhalten also das zuerst von LOSCHMIDT aufgefundene überraschende Resultat, dass uns die Möglichkeit gegeben ist, Aufschluss über die absolute Grösse der Molekeln zu erlangen, da ja σ nichts anderes als der Durchmesser einer Molekel ist. In folgender Tabelle²⁾ wollen wir einige auf diesem Wege erhaltene Werthe von σ anführen.

	Dichtigkeit		<i>v</i>	σ
	gasförmig	flüssig		
Wasser	0.6235	1	0.00081	44·10 ⁻⁹ cm
Ammoniak	0.5967	0.6502	119	45 „
Kohlensäure	1.5291	0.9985	198	114 „
Cyan	1.8064	0.866	270	96 „
Chlor	2.450	1.33	238	96 „

Natürlich dürfen wir nicht annehmen, dass wir es hier mit strengen Werthen zu thun haben, aber die Grössenordnung des Durchmessers der Molekeln ist durch die berechneten Zahlen sicherlich gegeben. Es wird das um so überzeugender werden, wenn wir noch andere Methoden zur Bestimmung der Grösse der Molekeln werden kennen gelernt haben.

Zur Kenntniss des Molekularvolumens haben wir nun nicht immer nöthig, das Volumen des Körpers im gasförmigen und flüssigen Zustand zu bestimmen,

¹⁾ Wien. Ber. 52, pag. 395. 1865.

²⁾ O. E. MEYER, G asth., pag. 226.

wissen wir ja, dass in der Zustandsgleichung (pag. 546) die Grösse b das vierfache Molekularvolumen bedeutet. Wir können daher

$$v = \frac{1}{6} N \pi \sigma^3 = \frac{b}{4v}$$

setzen, wobei v jenes Volumen des Gases ist, bei welchem N Molekeln in der Volumeinheit enthalten sind. Setzen wir diesen Werth von v in die obige Gleichung ein, so ergibt sich

$$\sigma = \frac{2bl}{v}$$

Beziehen wir die Grössen b und v von vornherein auf die Volumeinheit des Gases unter einem bestimmten Druck, so wird $v = 1$, also

$$\sigma = 2bl.$$

O. E. MEYER erhält jedoch $\sigma = \frac{3}{2}bl$, was daher rührt, weil er eben b nicht für das vierfache Molekularvolumen, sondern für das $\frac{16}{3}$ fache hält. Nach unserer Formel erhält man für

	b	σ
Atmosphärische Luft	0.00387	$56 \cdot 10^{-9} \text{ cm}$
Stickstoff	232	34 „
Kohlensäure	78	8 „
Wasserstoff	318	88 „

Auch diese auf ganz andere Weise berechneten Werthe der Grösse der Molekeln stimmen der Grössenordnung nach mit unseren früheren Werthen überein.

SEFAN stellt sich die Molekeln als Kugeln aus verdichtetem Aether vor und macht daraufhin folgenden Schluss auf den Brechungsexponenten der Gase²⁾: »Das Licht pflanzt sich im leeren Raum mit einer grösseren Geschwindigkeit fort als in anderen Medien, z. B. in Gasen. Nach FRESNEL liegt die Ursache davon darin, dass die mittlere Dichte des Aethers innerhalb der Körper eine grössere ist als im leeren Raum. Wenn nun die Gasmolekeln Kugeln von solchem verdichteten Aether sind, so ist eine Beziehung zwischen den Brechungsquotienten der Gase und den Grössen ihrer Molekeln zu erwarten, dass Gase mit grösseren Molekeln das Licht stärker brechen als Gase mit kleineren.« Diese Folgerung entspricht vollständig den Thatsachen.

Nachdem aus der MAXWELL'schen Theorie des Lichtes hervorgeht, dass zwischen der Dielektritätsconstanten K und dem Brechungsexponenten n eines Körpers die Beziehung

$$K = n^2$$

besteht, und CLAUDIUS gezeigt hat³⁾, dass

$$K = \frac{1 + 2v}{1 - v}$$

also

$$v = \frac{K - 1}{K + 2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$$

ist, wenn wir unter v jenen Bruchtheil des ganzen vom Dielectricum eingenommenen Raums verstehen, der wirklich mit Materie erfüllt ist, so konnte

¹⁾ Gasth., pag. 229.

²⁾ Wien. Ber. 65 (2), pag. 341. 1872.

³⁾ Die mechanische Behandlung der Elektrizität, III. Abschnitt.

F. EXNER¹⁾ diese Formel für das Molekularvolumen zur Berechnung der Grösse der Molekeln nach unserem obigen Vorgang benützen. Er findet für eine Reihe von Gasen Werthe des Molekeldurchmessers, welche sämmtlich zwischen 9 und $22 \cdot 10^{-9}$ cm liegen, also wieder von derselben Grössenordnung sind, wie die bereits erwähnten.

Der Werth der mittleren Weglänge, welchen wir für unsere Rechnung brauchen, kann natürlich sowohl aus der Reibung, der Diffusion oder der Wärmeleitung gewonnen sein. Wir wissen ja, dass diese verschiedenen Methoden Weglängen gleicher Grösse, mithin auch gleich grosse Molekeldurchmesser ergeben.

Eine von den oben angeführten vollständig abweichende Methode zur Berechnung des Molekulardurchmessers auf Grund der kinetischen Gastheorie rührt von G. JÄGER²⁾ her. Derselbe geht von der Vorstellung aus, dass sich ein Körper beim Uebergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand in lauter kleine Tröpfchen auflöst, die wir Molekeln nennen. »Insofern wir nun unter der Grösse der Molekeln eines Gases oder Dampfes nichts anderes verstehen als den Mittelwerth der Grössen jener Flüssigkeitströpfchen, welche den dampfförmigen Zustand bilden, ist es ein Leichtes, mit Zuhilfenahme der kinetischen Gastheorie diese Grössen zu finden.

Der Druck eines Gases ist durch die Gleichung

$$p = \frac{Nmc^2}{3}$$

gegeben. Da weder N noch m unmittelbar gegeben ist, sondern nur das Produkt beider Grössen als Dichte des Gases auftritt, so ist ohne Weiteres klar, dass, welche Grösse auch immer wir der Masse m geben, d. h. wie gross wir auch immer unsere Flüssigkeitströpfchen wählen, die mittlere Geschwindigkeit c derselben nicht geändert werden kann. Der Einfachheit halber wollen wir künftig annehmen, alle Theilchen haben dieselbe Grösse und dieselbe Geschwindigkeit c .

Wird ein Tropfen in seiner Geschwindigkeit plötzlich gehemmt, etwa dadurch, dass er auf einen festen Körper aufschlägt, so bemerkt man im Allgemeinen, dass er zerstiebt. Nur für den Fall, als seine Geschwindigkeit verhältnissmässig klein ist, zerfällt er in wenige kleinere Tropfen, oder er bleibt unversehrt. Bei einem Anstoss vertheilt sich nämlich die lebendige Kraft des Tropfens nach den verschiedensten Richtungen und führt dadurch eine Zertheilung desselben herbei, wenn sie grösser ist als die Arbeit, welche die durch die Theilchen hervorgebrachte Vergrösserung der Flüssigkeitsoberfläche erfordert. So können wir uns auch vorstellen, dass durch die beständigen Stösse, welche die Gastheilchen auf die Gefässwand und gegen einander ausüben, eine derartige Zertheilung der Materie hervorgebracht wird, dass wir schliesslich einen stationären Zustand erhalten, der dann eintritt, wenn die Arbeit, welche zur weiteren Zerlegung der Molekeln nothwendig ist, der lebendigen Kraft der Molekeln gleich wird.

Nach unseren vereinfachenden Annahmen ist es nun leicht, einen Schluss auf die Bedingungen dieses Gleichheitszustands zu machen. Da wir alle Theilchen als gleich gross voraussetzen, so müssen jene Theilchen, durch deren Zerlegung sie entstanden sind, dem Volumen und der Masse nach mindestens doppelt so gross sein. Der Gang unserer Rechnung wird sich daher derartig gestalten, dass wir den Oberflächenzuwachs bestimmen, wenn sich eine Kugel in zwei gleich grosse Theile theilt, die abermals kugelförmige Gestalt haben. Ist der Radius der

¹⁾ Wien. Ber. 91 (2), pag. 855. 1885.

²⁾ Wien. Ber. 100 (2), pag. 1233—1238. 1891.

Theilkugel r , so ist die Oberfläche $4\pi r^2$, ihr Volumen $\frac{4\pi}{3} r^3$. Das Volumen der ursprünglichen Kugel ist nun das doppelte einer Theilkugel, also gleich $\frac{8\pi}{3} r^3$, woraus für die Oberfläche dieser Kugel $4\pi \sqrt[3]{4} r^2$ folgt. Mithin beträgt die Oberflächenvergrößerung

$$4\pi(2 - \sqrt[3]{4})r^2.$$

Die Arbeit, welche daher bei der Theilung der Kugel zu leisten ist, ist gleich

$$4\pi(2 - \sqrt[3]{4})r^2\alpha,$$

wenn wir unter α die Capillaritätsconstante der entsprechenden Flüssigkeit verstehen (s. Art. »Capillarität«). Diese Arbeit muss nun gleich sein der lebendigen Kraft, welche von der fortschreitenden Bewegung der Kugeln herrührt, also gleich

$$2\frac{mc^2}{2} = mc^2.$$

Wir erhalten mithin die Gleichung

$$4\pi(2 - \sqrt[3]{4})r^2\alpha = mc^2.$$

Setzen wir die Dichte der Flüssigkeit gleich ρ , so ist

$$m = \frac{4\pi}{3} r^3 \rho,$$

daher

$$4\pi(2 - \sqrt[3]{4})r^2\alpha = \frac{4\pi}{3} r^3 \rho c^2$$

oder

$$r = \frac{3(2 - \sqrt[3]{4})\alpha}{\rho c^2} = \frac{1.24\alpha}{\rho c^2} \text{ «.}$$

Nach dieser Formel ergibt sich z. B. für den Durchmesser einer Wassermolekel

$$\sigma = 51 \cdot 10^{-9} \text{ cm,}$$

also ein mit dem früher erhaltenen sehr gut übereinstimmender Werth.

Wir benützen soeben die Arbeit, welche zur Ueberwindung der Capillarkräfte erfordert wird, wenn sich ein Tropfen in zwei zerlegt. Diese Arbeit ist dann offenbar ein Theil der Verdampfungswärme, und sie wird mit wachsender Temperatur abnehmen, da ja die Capillaritätsconstante der Flüssigkeit mit zunehmender Temperatur ebenfalls kleiner wird, so dass wir diese Arbeit durch den Ausdruck

$$b = b_0(1 - \epsilon t)$$

darstellen können, wobei wir unter ϵ den Temperaturcoefficienten der Capillaritätsconstanten verstehen. Vernachlässigen wir die ursprüngliche Oberfläche der Masseneinheit Flüssigkeit gegenüber der Gesamtoberfläche der Dampfmolekeln, so entsteht bei der Verdampfung eine Oberflächenvergrößerung $4\pi r^2 N$ (N = Zahl der Molekeln der Masseneinheit). Die dabei zu leistende Arbeit zur Ueberwindung der Capillarkräfte ist demnach

$$4\pi r^2 N\alpha = b_0(1 - \epsilon t).$$

Von früher her (pag. 556) wissen wir, dass die Energie der fortschreitenden Bewegung einer Molekel beim Uebertritt aus der Flüssigkeit in den gasförmigen Zustand beträchtlich zunehmen muss, und dass die Hälfte dieser Energiezunahme nothwendig ist, um die Molekeln aus dem Inneren der Flüssigkeit an die Oberfläche zu schaffen. Und daraus resultirt ja die Capillararbeit, welche bei der Vergrößerung der Oberfläche einer Flüssigkeit zu leisten ist. »Es kann demnach

in unserer letzten Gleichung $b_0 \varepsilon$ nichts anderes als der Zuwachs der Energie in der fortschreitenden Bewegung der Molekeln sein, welchen die Masseneinheit Flüssigkeit bei der Temperaturerhöhung von 1° erfährt, indem ja nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie die Gesamtwärme, welche zur Temperaturerhöhung der Flüssigkeit und zur Verdampfung verbraucht wird, constant sein muss, bei welcher Temperatur die Verdampfung auch vorgenommen wird, wenn nur die Anfangs- und Endtemperatur des Processes dieselbe bleibt.« Für den bewussten Zuwachs an Energie der fortschreitenden Bewegung haben wir aber auch (pag. 589) den Ausdruck $\frac{c_0^2 \gamma}{2}$ gefunden. Mithin muss

$$\frac{c_0^2 \gamma_0}{2} = b_0 \varepsilon$$

sein, wobei wir allgemein γ als mit der Temperatur veränderlich ansehen wollen, während γ_0 der entsprechende Werth für die Temperatur des schmelzenden Eises ist. Wir fanden weiter

$$\frac{c_0^2 \gamma}{2} = \frac{x}{\eta},$$

wir können daher auch schreiben

$$\frac{x}{\eta} = b \varepsilon,$$

oder

$$b = \frac{x}{\eta \varepsilon}.$$

Nun ist nach dem früheren aber

$$b = 4\pi r^2 N \alpha$$

das Volumen der Masseneinheit-Flüssigkeit

$$\frac{1}{\rho} = \frac{4\pi}{3} r^3 N,$$

mithin

$$N = \frac{3}{4\pi r^3 \rho},$$

$$\frac{x}{\eta \varepsilon} = 4\pi r^2 N \alpha = \frac{3\alpha}{r \rho},$$

und wir erhalten für den Durchmesser einer Molekel

$$\sigma = 2r = \frac{6\alpha \eta \varepsilon}{x \rho}.$$

Die Grösse $\frac{x}{\eta}$ ist allerdings mit der Temperatur sehr veränderlich, jedoch nicht in dem Grade, dass dadurch die Grössenordnung von σ eine andere werden könnte. Nach dieser Formel erhalten wir z. B. für Wasser bei 60° als Grösse einer Wassermolekel rund

$$\sigma = 70 \cdot 10^{-9} \text{ cm},$$

also in vollständiger Uebereinstimmung mit den früher erhaltenen Resultaten. Für niedrige Temperaturen wird σ jedoch beträchtlich grösser und fällt bei 0° etwa fünf Mal so gross aus, woraus wir schliessen können, dass sich im flüssigen Zustand die Molekeln mehr oder weniger associiren. Allerdings ist auch nicht zu vergessen, dass unsere Formeln für die innere Reibung η und für die Wärmeleitung x einer Flüssigkeit ebenfalls nur als näherungsweise richtig anzusehen sind.

Kennt man einmal den Durchmesser σ einer Molekel, so ist es natürlich etwas Leichtes, die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit zu berechnen. Dieselbe ist dann durch die Formel für die mittlere Weglänge

$$l = \frac{3}{4N\pi\sigma^2}$$

gegeben, nämlich

$$N = \frac{3}{4\pi l\sigma^2}.$$

Berechnet man diese Zahl für ein Gas unter einem bestimmten Druck, z. B. einer Atmosphäre, so gilt dieselbe natürlich entsprechend der Regel von AVOGADRO auch für alle übrigen Gase. Wir gelangen so zu dem Resultat, dass sich in 1 cm^3 unter dem Druck einer Atmosphäre etwa

$$N = 21 \text{ Trillionen}$$

Molekeln befinden.

Als weitere Litteratur über diesen Gegenstand sei noch erwähnt:

MAXWELL, Phil. mag. (4) 46, pag. 453. 1873.

N. D. C. HODGES, Sill. J. 5, pag. 135—136. 1879.

W. THOMSON, Nature 28, pag. 203, 250, 274. 1883; EXNER's Rep. 21, pag. 182—197, 217—240.

A. W. REINOLD, Rep. Brit. Ass. Aberdeen 1885, pag. 986—987.

G. JÄGER.

Uebergang des festen in den flüssigen Aggregatzustand.

Diejenige Eigenschaft, deren Grösse vor allem den Unterschied fester und flüssiger Körper bedingt, ist ihre innere Reibung oder ihr Widerstand gegen Formveränderung, während sie in Bezug auf Volumveränderlichkeit nicht sehr von einander entfernt stehen. Aus den jüngsten Versuchen von VOIGT¹⁾ geht hervor, dass z. B. Kupfer eine etwa $4 \cdot 10^9$ fach so grosse innere Reibung hat als Wasser²⁾. Da jedoch die Werthe dieser Constanten bei verschiedenen flüssigen und jedenfalls auch festen Substanzen innerhalb weiter Grenzen variiren, so lässt sich allgemein hierauf keine scharfe Abgrenzung zwischen festem und flüssigem Aggregatzustand basiren. (s. Artikel »Aggregatzustand«.)

Die innere Reibung ist in erster Linie eine Function der Temperatur, mit der sie in hohem Grade variabel ist, in zweiter eine solche des Druckes.

Es scheint in Folge dessen möglich, durch Temperaturänderung einen kontinuierlichen Uebergang zwischen beiden Aggregatzuständen herbeizuführen, wie das Verhalten von Substanzen, wie Glas, Siegellack, Guttapercha, Pech, Butter zu illustriren scheint. Allen solchen ist jedoch gemeinsam, dass sie nicht als chemisch einheitliche Individuen anzusprechen sind, und die Betrachtung der physikalischen Gemische (s. weiter unten), denen sie somit zugehören, wird ihr Verhalten in wesentlich anderer Weise verstehen lehren.

Einheitliche Körper.

Bei keinem chemischen Individuum ist bisher eine Continuität zwischen fester und flüssiger Form bekannt, sondern der Uebergang beider erfolgt derart,

¹⁾ W. VOIGT, Götting. Nachrichten, Bd. 38, pag. 71. 1892.

²⁾ In C. G. S.-System nach VOIGT: Cu $\eta = 54.8 \cdot 10^6$, Ni $\eta = 138 \cdot 10^6$, Messing $\eta = 55.4 \cdot 10^6$, Bronze $\eta = 107 \cdot 10^6$ H₂O (flüssig) $\eta = 12 \cdot 10^{-3}$.