 ©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über die Art der Kräfte, welche Gasmolekeln auf einander ausüben

Dr. **Gustav Jäger.**

(Mit 1 Textfigur.

Van der Waals schreibt die Zustandsgleichung für Gase und Flüssigkeiten

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT. \tag{1}$$

Dabei ist p der Druck, v das Volumen des Gases, b das Volumen, welches die Molekeln wirklich mit Materie ausfüllen. a und R sind wesentlich positive Constanten, T ist die absolute Temperatur. Das Glied $\frac{a}{v^2}$ findet seine Begründung in den Anziehungskräften, welche die Molekeln eines Gases auf einander ausüben sollen, indem dadurch die Molekeln in der Nähe der Gefässwand einen Zug gegen das Innere des Gases erfahren müssen, was in seiner Wirkung einer Vergrösserung des äusseren Druckes gleichkommt.

Ich finde nun die Annahme von Anziehungskräften zwischen den Gasmolekeln mit den Anschauungen der kinetischen Gastheorie unvereinbar, was im Folgenden nachgewiesen werden soll.

Ein gasdichtes Gefäss sei durch eine unendlich dünne Scheidewand in zwei Theile getheilt. In dem einen Theile befinde sich verdichtetes Gas, im anderen sei dasselbe Gas, jedoch derart verdünnt, dass es das Mariotte-Gay-Lussac'sche

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Gesetz vollständig befolgt. Es wirken dann innerhalb der Molekeln des verdünnten Gases keine Kräfte mehr. Wir wollen nun annehmen, dass in jedem Gasbehälter die Dichte des Gases an allen Stellen, also auch an der gemeinschaftlichen Grenzfläche constant ist. Transportiren wir daher eine Molekel aus dem Inneren des verdichteten Gases an die Grenzfläche, so wird von den intramolecularen Kräften, je nachdem sie anziehend oder abstossend wirken, eine Arbeit in negativem oder positivem Sinne geleistet, welche genau so gross ist als jene Arbeit, welche im selben Sinne geleistet wird, wenn wir die Molekel weiter von der Grenzfläche in das Innere des verdünnten Gases bringen. Es ergibt dies eine ganz analoge Betrachtungsweise, wie sie Stefan[1] zur Erklärung der Beziehungen zwischen Capillarität und Verdampfungswärme benützt, und die etwa im Folgenden besteht.

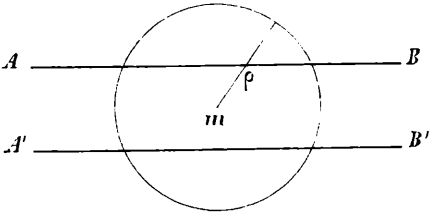

Fig. 1.

AB (siehe die Figur) ist die Begrenzungsebene des verdichteten Gases, m eine Molekel desselben mit einer Wirkungssphäre 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 Kugelabschnitte der Wirkungssphäre unterhalb $A'B'$ liegen, auf das Theilchen m Kräfte ausüben, deren Resultirende von Null verschieden und senkrecht gegen AB gerichtet ist, indem sämmtliche molecularen Kräfte, welche von den Theilchen zwischen AB und $A'B'$ herrühren, bezüglich m sich im Gleichgewichte befinden. Dieselbe resultirende Kraft wirkt aber auch auf m, wenn es ausserhalb des verdichteten Gases liegt und ebensoweit wie früher von AB entfernt ist. Es geht das ohneweiters 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 Wirkungssphäre begrenzt wird. Daraus

[1] Wied. Ann., XXIX.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

geht hervor, dass die Arbeit, welche beim Transport einer Molekel aus dem Inneren an die Begrenzungsfläche des Gases von den inneren Kräften geleistet wird, halb so gross ist als die entsprechende Arbeit beim vollständigen Übergange aus dem Inneren des verdichteten in das Innere des verdünnten Gases. Dies ist natürlich nur dann strenge richtig, wenn wir voraussetzen können, dass die Dichte des Gases an der gemeinschaftlichen Grenze gleich der im Inneren ist, und dass die Grenzwand selbst gar keine Kraft auf die Gasmolekeln ausübt. Desshalb haben wir sie ja auch als unendlich dünn vorausgesetzt.

Ist nun die gesammte Arbeit, welche die intramolecularen Kräfte leisten, wenn eine Molekel aus dem Inneren 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 ohneweiters ein, wenn man sich vorstellt, die Scheidewand habe ein kleines Loch, durch welches allmälig 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 Sinne findet bei der Verdichtung des Gases statt.

Nach der kinetischen Gastheorie finden wir nun für den Druck eines Gases die Formel

$$p(v-b) = \frac{Nmu^2}{3}, \tag{2}$$

wenn wir von den intramolecularen Kräften absehen, was wir bei einem verdünnten Gase thun können. $\frac{mu^2}{2}$ ist dabei die mittlere kinetische Energie einer Molekel. Diese Grösse muss sich aber ändern, sobald wir innere Kräfte annehmen, wie es bei verdichteten Gasen der Fall ist; und zwar ist dann nach den obigen Auseinandersetzungen ihr Werth an der Grenzfläche

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

des Gases um $\frac{A}{2}$ zu vermehren oder zu vermindern, je nachdem wir Anziehungs- oder Abstossungskräfte vor uns haben, und wir erhalten dann

$$p(v-b) = \frac{N}{3}(mu^2+A), \tag{3}$$

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

Die Arbeit A ist nun nach der Erfahrung eine Function des Volumens und der Temperatur des Gases. Setzen wir die Temperatur als constant voraus, so können wir schreiben

$$A = a'_0 + \frac{a'_1}{v} + \frac{a'_2}{v^2} + \ldots,$$

da mit wachsendem Volumen A abnimmt. Für starke Verdünnungen folgt aber das Gas der Gleichung (2), mithin können wir $a'_0 = 0$ setzen. Gleichung (3) wird daher

$$p(v-b) = \frac{N}{3}\left(mu^2 + \frac{a'_1}{v} + \frac{a'_2}{v^2} + \ldots\right)$$

oder

$$p(v-b) = RT + \frac{a_1}{v} + \frac{a_2}{v^2} + \tag{4}$$

wenn wir

$$\frac{Nmu^2}{3} = RT,$$

$$\frac{Na'_1}{3} = a_1, \quad \frac{Na'_2}{3} = a_2,$$

setzen. Von dieser Gleichung habe ich aber bereits in der Abhandlung: »Die Zustandsgleichung der Gase in ihrer Beziehung zu den Lösungen«[1] gezeigt, dass sie der van der Waals'schen Zustandsgleichung entspricht, wenn wir die Glieder der unendlichen Reihe bei $\frac{a_2}{v^2}$ abbrechen. Hingegen erhalten wir die Modification von Clausius, wenn wir noch

[1] Diese Sitzungsber., CI, S. 400 ff.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

das Glied $\frac{a_3}{v^3}$ hinzunehmen. Wir bekommen nämlich unmittelbar aus (4) die Gleichung (1), wenn wir

$$a_1 = -a,\ a_2 = ab,\ a_3 = a_4 = \ldots = 0$$

setzen. Nun folgt aber aus Gleichung (3), dass die Kräfte, welche zwischen den Molekeln wirken, abstossende sind, wenn

$$A = \frac{a_1}{v} + \frac{a_2}{v^2} = -\frac{a}{v} + \frac{ab}{v^2}$$

eine negative Grösse ist. Es muss aber immer $v > b$, also $v - b > 0$ sein, woraus weiter folgt

$$a(v-b) > 0,\ \frac{a}{v} - \frac{ab}{v^2} > 0,$$

$$-\frac{a}{v} + \frac{ab}{v^2} \quad 0.$$

Daraus können wir den wichtigen Schluss ziehen, dass innerhalb des uns durch die Erfahrung zugänglichen Gebietes die vorhandenen intramolecularen Kräfte Abstossungskräfte sind.

Mit diesem Resultate stehen wir aber im Widerspruche mit vielen Physikern, welche der Ansicht sind, dass Joule's und Thomson's Versuche über die Abkühlung der Gase, wenn sie sich ohne äussere Arbeitsleistung ausdehnen, direct zeigen, dass man es innerhalb der Molekeln nur mit Anziehungskräften zu thun habe. In deutlicher Weise äussert sich diesbezüglich O. E. Meyer,[1] indem er schliesslich meint: »Jede Theorie, welche von der Hypothese molecularer Abstossung ausgeht, ist von vornherein zu verwerfen«. Dem ist nur zu erwidern, dass die experimentellen Resultate Joule's und Thomson's, sowie überhaupt alle Eigenschaften des gasförmigen und flüssigen Zustandes für jedes Gas vorhanden sein müssen, sobald sich dessen Zustand nach einer der van der Waals-schen ähnlichen Gleichung darstellen lässt. Eine derartige

---

[1] Theorie der Gase, S. 162.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Gleichung ist aber die von uns abgeleitete. Welcher Art thatsächlich die innere Arbeit bei der Ausdehnung der Gase ist, lässt sich überhaupt nicht so leicht entscheiden, als Viele glauben mögen.

Wir haben hier nämlich nichts Anderes als ein Analogon zur Verdampfungswärme. Wie ich seinerzeit gezeigt habe,[1] setzt sich dieselbe aus drei Theilen zusammen; aus der äusseren Arbeit, aus der Arbeit zur Überwindung der Capillarkräfte und aus der Arbeit, welche zur Umwandlung der Constitution der Molekeln beim Übergange aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand nöthig ist. Alles das wiederholt sich wahrscheinlich auch bei der blossen Ausdehnung eines Gases, so dass bei diesem Vorgange ebenso Wärme zugeführt werden muss, um das Ganze auf constanter Temperatur zu erhalten, wie bei der Verdampfung die Zufuhr der Verdampfungswärme erfordert wird. Angesichts dieser Umstände fällt es mir daher auch gar nicht ein, mich dem Wagniss einer erschöpfenden Erklärung der inneren Arbeit bei der Ausdehnung der Gase zu unterziehen.

Nach unserer Anschauungsweise erklären sich nun verschiedene Eigenschaften der Flüssigkeiten ganz anders wie gewöhnlich. Wir können die Capillarität nicht mehr aus der gegenseitigen Anziehung der Molekeln folgern, sondern wir müssen sagen: Weil die kinetische Energie der Molekeln an der Oberfläche einer Flüssigkeit grösser sein muss als im Inneren derselben, so kann eine Molekel nur mit Aufwand von Arbeit aus dem Inneren einer Flüssigkeit an die Oberfläche gebracht werden. Jener Theil der Verdampfungswärme, welcher zur Überwindung der Capillarkräfte nothwendig ist, muss jetzt als ein Arbeitsaufwand zur Vermehrung der kinetischen Energie der Molekeln angesehen werden, da ja nach unserer Theorie die Geschwindigkeit der Molekeln im Gase viel grösser sein muss als in der Flüssigkeit. Thatsächlich fand ich auch schon auf verschiedenen Wegen die Geschwindigkeit der Flüssigkeitsmolekeln stets kleiner als jene der Gasmolekeln, was ich in den Abhandlungen: »Die Geschwindigkeit der Flüssigkeits-

[1] Diese Sitzungsber., C, S. 1122 ff.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

molekeln«,[1] »Über die Abhängigkeit der Capillaritätsconstanten von der Temperatur und deren Bedeutung für die Theorie der Flüssigkeiten«,[2] »Zur Theorie der Flüssigkeiten«[3] gezeigt habe. Diese Thatsache spricht ungemein zu Gunsten unserer und zum Nachtheile der van der Waals'schen Betrachtungsweise.

Van der Waals hätte übrigens zu denselben Resultaten wie wir kommen müssen, hätte er nicht unfolgerichtigerweise zweierlei Theorien des Gaszustandes, nämlich die kinetische und die statische, durcheinander geworfen. Statische Theorie nenne ich jene, welche »die Expansivkraft der Gase, wie es Newton versuchte, durch die Annahme einer Abstossung zwischen den Theilchen«, die sich selbst in Ruhe befinden, erklärt. Wie schon eingangs erwähnt, erhält ja van der Waals das Glied $\frac{a}{v^2}$ seiner Zustandsgleichung dadurch, dass er annimmt, die Molekeln an der Wand des Gefässes erhalten einen Zug gegen das Innere, wesshalb der Druck nicht so gross ausfallen könne als aus dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze folgen würde. Man sieht hier sofort, dass, während er den Druck des Gases nach der kinetischen Theorie erläutert, die Abweichung desselben vom Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetze durch die statische Theorie begründet wird.

Bei der Ableitung unserer Gleichung setzten wir die Temperatur als constant voraus. Infolge dessen konnten wir auch die Grössen a_1, a_2.. als constant ansehen. Halten wir diese Schranke jedoch nicht mehr aufrecht, so haben wir unter a_1, a_2. Functionen der Temperatur zu verstehen, die vorderhand von Fall zu Fall durch's Experiment gefunden werden müssen, da wir zu einer theoretischen Herleitung derselben noch viel zu wenig Anhaltspunkte haben. Eine derartige Änderung der Constanten a_1, a_2 mit der Temperatur lässt es natürlich auch nicht ausgeschlossen, dass die bei Gasen und Flüssigkeiten gefundenen intramolecularen Abstossungskräfte beim Übergange in die feste Aggregatform sich in Anziehungskräfte umwandeln, doch können und wollen wir über diesen

---

Diese Sitzungsber., XCIX, S. 860 ff.
Ebenda, C, S. 268 ff.
Ebenda, CI.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Gegenstand keine weiteren, vorläufig unfruchtbaren Hypothesen machen.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Thatsache der Abkühlung bei der Ausdehnung der Gase ohne äussere Arbeitsleistung Maxwell nicht hindern konnte, Abstossungskräfte zwischen den Gasmolekeln anzunehmen. Dass diese Abstossungskräfte jedoch verkehrt proportional der fünften Potenz der Entfernung der Molekeln von einander sein sollen, bestätigt sich nicht. Auch Boltzmann schloss sich in seiner Abhandlung: »Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen«[1] der Ansicht Maxwell's an, indem er es daselbst unternimmt, die Formeln für den Vertheilungszustand der Geschwindigkeiten der Gasmolekeln, ferner für die Reibung, Diffusion und Wärmeleitung diesbezüglich zu entwickeln.

---

[1] Diese Sitzungsber., LXVI, Abth., S. 275.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1892

Band/Volume: 101_2a

Autor(en)/Author(s): Jäger Gustav

Artikel/Article: Über die Art der Kräfte, welche Gasmolekeln auf einander ausüben. 1520-1527