Die Gasdruckformel mit Berücksichtigung des Molecularvolumens

Dr. **Gustav Jäger.**

Unter dem Druck eines Gases versteht man nach der kinetischen Theorie jene Bewegungsgrösse, welche die Molekeln in Folge der Zusammenstösse mit der Wand in der Zeiteinheit an die Flächeneinheit abgeben. Sind in der Volumeinheit eines Gases n Molekeln von der Masse m mit einer Geschwindigkeitscomponente ξ senkrecht gegen die Wand, so treffen $n\xi$ solche Molekeln in der Zeiteinheit die Flächeneinheit der Wand und geben an dieselbe die Bewegungsgrösse $2nm\xi^2$ ab, welche, über alle Molekeln summirt, den Gasdruck repräsentirt. Dieser Druck ist im Gesammtraum des Gases vorhanden. Wir können ihn also auch auf eine beliebige Ebene beziehen, die wir uns durch das Gas gelegt denken, und können ihn jetzt als die Gesammtbewegungsgrösse definiren, welche senkrecht zur Ebene durch die Flächeneinheit derselben sowohl nach der einen als nach der anderen Richtung von den Molekeln getragen wird. Für ein ruhendes Gas — und nur diesen Fall wollen wir in Betracht ziehen — geht natürlich gleich viel Bewegungsgrösse sowohl in der einen als in der entgegengesetzten Richtung durch die Ebene. Schreiben wir den Molekeln Kugelgestalt von nicht zu vernachlässigender Ausdehnung zu, so hat dies zur Folge, dass mehr Bewegungsgrösse in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit der Ebene getragen wird; denn denken wir uns z. B. den Fall, mehrere vollkommen elastische Kugeln — als solche wollen wir uns die Molekeln vorstellen — seien in einer geraden Linie aufgestellt, und nun treffe die erste mit der Geschwindigkeit c auf die zweite, so wird die erste zur Ruhe kommen, die zweite aber sofort die Geschwindigkeit und Geschwindigkeitsrichtung der ersten annehmen; diese stösst dann auf die dritte, wobei sich derselbe Vorgang abspielt u. s. w. Der Effect ist nun derselbe, als hätte sich die erste Kugel allein bewegt, jedoch bei jedem Zusammenstoss sofort eine Wegstrecke gleich dem Durchmesser σ einer Kugel übersprungen. Das heisst, es wird in diesem Fall eine gewisse Strecke rascher durchlaufen, als es ohne Zusammenstösse geschähe. Dasselbe erfolgt, wenn zwei Kugeln central gegen einander fliegen. Sie trennen sich mit vertauschten Geschwindigkeiten in entgegengesetzter Richtung. Es ist das gerade so, als wären die Kugeln durch einander hindurch geflogen, nur hat dabei wieder jede die Strecke σ übersprungen.

In einem ruhenden Gas sind nun die Bewegungsrichtungen der Molekeln über den Raum gleichmässig vertheilt, und es wird diese Vertheilung durch die Zusammenstösse der Molekeln nicht gestört. Die Componenten der Gesammtbewegungsgrösse der Molekeln nach einer bestimmten Richtung, wobei nur die positiven Werthe gezählt werden sollen, ist daher von der Richtung selbst vollständig unabhängig, und es hätte, wenn wir auf die Ausdehnung der Molekeln keine Rücksicht nähmen, die Componente der normal durch die Flächeneinheit der Ebene in der Zeiteinheit getragene Bewegungsgrösse den Werth

$$\Sigma n m \xi^2.$$

Dieser Werth wird vergrössert, wenn wir den Einfluss der Zusammenstösse der Molekeln in Betracht ziehen, und wir wollen diesen Einfluss mit dem Namen: Förderung der Bewegungsgrösse bezeichnen.

Stossen zwei Molekeln mit der relativen Geschwindigkeit r gegen einander und bildet r mit der Verbindungsgeraden der Mittelpunkte der beiden Molekeln, welche wir die Centrilinie nennen wollen, den (spitzen) Winkel χ, so erfährt dadurch die Bewegungsgrösse $mr\cos\chi$ eine Förderung $\sigma mr\cos\chi$, wenn wir unter σ die Entfernung der Mittelpunkte der Molekeln beim Stoss, also den Durchmesser einer Molekel verstehen. Bildet dabei die Centrilinie mit der normalen zu unserer Ebene, für welche wir den Druck berechnen wollen, den Winkel α, so erfährt die Bewegungsgrösse senkrecht zur Ebene die Förderung

$$\sigma m r \cos\chi \cos^2\alpha,$$

da wir dann anstatt σ den Werth $\sigma\cos\alpha$, sowie $mr\cos\chi\cos\alpha$ für $mr\cos\chi$ zu setzen haben. Und zwar entfällt dabei ein Theil dieser Förderung auf die eine Richtung, der andere auf die entgegengesetzte. Wir brauchen aber diese beiden Theile nicht zu trennen, da ja nach dem Obigen der Druck durch die Summe der von beiden Seiten durch die Ebene getragenen Bewegungsgrössen bestimmt wird.

Wollen wir nun die Förderung der Bewegungsgrösse wissen, welche die in der Volumeinheit enthaltenen Molekeln in der Zeiteinheit erfahren, so brauchen wir bloss obigen Beitrag eines Stosses über die Zahl der Zusammenstösse per Zeit- und Volumeinheit zu summiren, was uns dann jenen Betrag liefert, um welchen der Druck zu erhöhen ist, wenn wir auf die Ausdehnung der Molekeln Rücksicht nehmen.

Ist die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit, welche eine Geschwindigkeit zwischen c und $c+dc$ besitzen $f(c)dc$, $f(c')dc'$ die Zahl jener, denen eine Geschwindigkeit zwischen c' und $c'+dc'$ zukommt, und schliessen die Bewegungsrichtungen beider den Winkel φ ein, so ist die Zahl der Zusammenstösse, welche die eine Art der Molekeln mit den anderen in der Secunde macht,

$$\frac{\pi\sigma^2}{2} f(c)\,dc\,f(c')\,dc'\,r\sin\varphi d\varphi.$$

Gewisse Zusammenstösse werden unter der Bedingung erfolgen, dass die relative Geschwindigkeit mit der Centrilinie zweier Molekeln beim Stoss den Winkel χ einschliesst. Die Zahl derselben erhalten wir, wenn wir den letzten Ausdruck mit $2\sin\chi\cos\chi d\chi$ multipliciren. Wollen wir dann von dieser neuen Zahl noch die Zahl jener kennen lernen, für welche die Centrilinie mit der Normalen zu unserer Ebene den (spitzen) Winkel α einschliesst, so haben wir noch mit $\sin\alpha d\alpha$ zu multipliciren. Diese letzte Zahl ist also

$$\pi\sigma^2 f(c)\,dc\,f(c')\,dc'\,r\sin\varphi d\varphi\sin\chi\cos\chi d\chi\sin\alpha d\alpha.$$

Bei jedem solchen Stoss erfährt die Bewegungsgrösse eine Förderung

$$\sigma m r \cos\chi \cos^2\alpha.$$

Daher ist die Förderung für alle Stösse gleich

$$\pi\sigma^3 f(c)\,dc\,f(c')\,dc'\,mr^2 \sin\varphi d\varphi \sin\chi \cos^2\chi d\chi \sin\alpha \cos^2\alpha d\alpha.$$

Dabei ist zu beachten, dass

$$r^2 = c^2 + c'^2 - 2cc' \cos\varphi$$

ist. Wollen wir nun die Gesammtförderung kennen lernen, so haben wir diesen Ausdruck nach α und χ zwischen den Grenzen 0 und $\frac{\pi}{2}$, nach φ zwischen 0 und π und nach c und c' zwischen 0 und ∞ zu integriren. Integriren wir erst über die verschiedenen Winkel, so erhalten wir

$$\frac{2}{9}\pi m\sigma^3(c^2+c'^2)f(c)f(c')\,dc\,dc'$$

Integriren wir nun diesen Ausdruck nach c und c' zwischen den Grenzen 0 und ∞, so rechnen wir jeden Zusammenstoss zweimal. Wir haben also, um den richtigen Werth der Förderung der Bewegungsgrösse zu erhalten, dann noch durch 2 zu dividiren. Dies ergibt

$$\frac{\pi m\sigma^3}{9}\int_0^\infty\int_0^\infty (c^2+c'^2)f(c)f(c')\,dc\,dc' = \frac{2\pi m N^2\sigma^3\overline{c^2}}{9},$$

indem nämlich

$$\int_0^\infty f(c)\,dc = \int_0^\infty f(c')\,dc' = N$$

und

$$\int_0^\infty c^2 f(c)\,dc = \int_0^\infty c'^2 f(c')\,dc' = N\overline{c^2}$$

ist, wenn wir unter N die Gesammtzahl der Molekeln in der Volumeinheit und unter $\overline{c^2}$ das mittlere Geschwindigkeitsquadrat derselben verstehen.

Haben wir n Molekeln im Volumen v, so

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

obige Grösse wird also

$$\frac{2\pi m n^2 \sigma^3 \overline{c^2}}{9 v^2}$$

Um diese Grösse haben wir den Druck

$$\frac{N m \overline{c^2}}{3} = \frac{n m \overline{c^2}}{3 v}$$

zu vermehren und erhalten dadurch den wahren Werth des Druckes

$$p = \frac{n m \overline{c^2}}{3 v}\left(1 + \frac{2\pi n \sigma^3}{3 v}\right) = \frac{n m \overline{c^2}}{3 v}\left(1 + \frac{4 b}{v}\right),$$

wenn wir unter

$$4 b = \frac{2}{3} n \pi \sigma^3$$

das vierfache Volumen verstehen, welches die Molekeln wirklich mit Materie ausfüllen.

Auch diese Druckformel ist nur angenähert richtig, da wir bei der Berechnung der Zahl der Zusammenstösse den Einfluss des Molecularvolumens vernachlässigt haben. Es gilt daher diese Formel nur dann, wenn b gegen v klein ist. Dann können wir sie aber auch so schreiben

$$p v = \left(1 - \frac{4 b}{v}\right) \frac{n m \overline{c^2}}{3},$$

oder

$$p(v - 4 b) = R T,$$

wenn wir bekannterweise

$$\frac{n m \overline{c^2}}{3} = R T$$

setzen. Wir erhalten demnach in exacter Weise jene Correction, welche zuerst von van der Waals[1] aufgestellt, von Lorentz[2] mit Zuhilfenahme des Virials strenge bewiesen wurde.

In einer früheren Abhandlung habe ich nun gezeigt, dass bei Berücksichtigung des Molecularvolumens man die Zahl der Zusammenstösse erhält, wenn man die gewöhnliche Formel dafür noch mit

$$1+\frac{5}{2}\frac{b}{v}$$

multiplicirt. Doch ist auch diese Formel nur giltig, so lange $\frac{b}{v}$ eine kleine Zahl ist. Mit Benützung dieses Resultates ergibt sich für das Correctionsglied der Druckformel der Werth

$$\frac{2\pi m n^2 \sigma^3 \overline{c^2}}{9 v^2}\left(1+\frac{5}{2}\frac{b}{v}\right),$$

und somit

$$pv = RT\left(1+\frac{4b}{v}+\frac{10b^2}{v^2}\right)$$

Diese Formel, welche meines Wissens neu ist, liefert uns eine noch weiter gehende Annäherung an die Wirklichkeit als die von van der Waals.

Überlegen wir, dass

$$\frac{1}{\left(1-\frac{b}{v}\right)^2} = 1+\frac{4b}{v}+\frac{10b^2}{v^2}+\frac{20b^3}{v^3}+$$

ist, so ergibt sich ohneweiters, dass wir unserer Gleichung auch die Form

$$pv\left(1-\frac{b}{v}\right)^4 = RT$$

---

[1] Over de continuiteit van den gas- en vloeistoftoestand. Leyden 1873. (Deutsch von F. Roth: Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Leipzig 1881.)

[2] Wied. Ann., XII, 127 (1881).

geben können, insofern nur b gegen v so klein ist, dass wir die Glieder der unendlichen Reihe, von $\frac{20\,b^3}{v^3}$ angefangen, vernachlässigen können.

Da sich leicht nachweisen lässt, dass die wirkliche Formel für die Stosszahl die Form

$$Z\left(1+a_1\frac{b}{v}+a_2\frac{b^2}{v^2}+a_3\frac{b^3}{v^3}+\quad\right)$$

hat, wenn wir unter Z die Stosszahl ohne Berücksichtigung des Molecularvolumens verstehen, so ist damit auch gezeigt, dass sich die wahre Formel für den Druck in der Gestalt

$$pv = RT\left(1+\alpha_1\frac{b}{v}+\alpha_2\frac{b^2}{v^2}+\alpha_3\frac{b^3}{v^3}+\ldots\right)$$

darstellen lassen muss. Es hat dies ebenfalls schon Lorentz[1] bewiesen.

Um nach unserem Vorgang einen Beweis zu geben, müssen wir auf die bereits erwähnte Abhandlung »Über den Einfluss des Molecularvolumens auf die Weglänge der Gasmolekeln« verweisen. Es ergibt sich daraus leicht, dass wir für die Stosszahl, wenn wir auch jene Fälle berücksichtigen, dass sich gleichzeitig 3, 4 u. s. w. Wirkungssphären durchschneiden, Correctionsglieder von der Grössenordnung $\frac{b^2}{v^2}$, $\frac{b^3}{v^3}$ erhalten, wie wir es oben verlangt haben.

---

[1] Wied. Ann., XII, 660 (1881).