Elementare Ableitung der Grundgleichung der dynamischen Gastheorie.

Von Prof. Dr. **L. Pfaundler.**

Die Gleichung

$$p = \frac{nmc^2}{3v},$$

welche den Zusammenhang zwischen Anzahl: n, Masse: m und Geschwindigkeit c der im Volum v enthaltenen Gasmoleküle und dem durch ihre Stösse auf die Flächeneinheit ausgeübten Drucke p ausdrückt, wurde bekanntlich zuerst von Krönig[1], jedoch nur unter der vereinfachenden Annahme, dass sämmtliche Moleküle sich innerhalb eines rechtwinkligen Parallelepipeds und zwar senkrecht auf seine Wände bewegen, abgeleitet. Clausius[2] hat sodann einen strengern Beweis für den allgemeinen Fall, dass die Stösse unter allen möglichen Richtungen stattfinden, geliefert. Seine Ableitung bietet aber dem Verständnisse einige Schwierigkeit und ist insbesondere allen Jenen, welche mit der Integralrechnung nicht vertraut sind, unzugänglich.

Das ausserordentliche Interesse der in Rede stehenden Gleichung insbesondere für den Chemiker, dem meistens nur elementare mathematische Kenntnisse zu Gebote stehen, lässt den Wunsch nach einer allgemein giltigen, aber doch elementaren Ableitung begreiflich finden.

A. Naumann[3] hat zu diesem Zwecke in seiner Thermochemie einen von Zöppritz zusammengestellten Beweis ver-

---

[1] Poggend. Ann. 99. S. 315.

[2] Poggend. Ann. 100. S. 353.

[3] Grundriss de Thermochemie von A. Naumann Seite 28.

öffentlicht, der aber auch nur für gewisse vereinfachende Bedingungen eingerichtet ist[4].

Ich glaube daher nicht etwas Unnützes zu thun, indem ich einen ganz elementar gehaltenen aber doch, wie ich glaube, strengen Beweis, den ich mir vor mehreren Jahren für meine Vorlesungen zusammengestellt habe, veröffentliche.

A. Das Gefäss ist eine Kugel.

Am einfachsten gestaltet sich die Ableitung für eine hohle Kugel, von der natürlich angenommen wird, dass sie vollkommen glatt sei.

Es sei Figur 1 *ABD* ein Durchschnitt der Kugel durch ihren Mittelpunkt C,

der Radius der Kugel habe die Grösse	R
die Anzahl der Moleküle betrage	n
die Masse eines Moleküls sei	m
ihre (mittlere) Geschwindigkeit sei	c
ihr Druck auf die Flächeneinheit	p

a) Wir berechnen zuerst den Druck p unter der Annahme, dass alle Moleküle sich durch den Mittelpunkt C bewegen. In diesem Falle sind die zwischen 2 Stössen liegenden Wegstrecken

$$= 2R.$$

Zur Zurücklegung dieses Weges ist erforderlich die Zeit

$$t = \frac{2R}{C}.$$

[4] Derselbe enthält ausserdem einen Verstoss, der aber im Schlussresultat wieder beseitigt ist. Nach einer brieflichen Mittheilung des Herrn Verfassers ist der letzte Absatz Seite 30, Zeile 3—9, dieser Entwicklung zu ersetzen durch folgenden Passus:

„Da ausser den $\frac{n}{6}$ Molekülen, welche in einem gegebenen Augenblicke sich gegen die Wand A bewegen, in der Folge auch noch die $\frac{n}{6}$, welche sich in diesem Augenblicke gegen die Wand A' bewegen, zum Stosse gegen A gelangen, so wird die gesammte auf die Flächeneinheit von A in der Zeiteinheit ausgeübte bewegende Kraft

$$p = 2K_A = \frac{nmc^2}{3v}.“$$

Die Anzahl der Stösse für die Zeiteinheit beträgt dann

$$\frac{1}{t} = \frac{C}{2R}.$$

Die Wirkung eines einzigen Stosses wird ausgedrückt durch

$$2mc.$$

Es beträgt demnach die Wirkung von N Stössen

$$2Nmc = \frac{mc^2}{R}.$$

Demnach ist die Wirkung von n Molekülen in der Zeiteinheit

$$= \frac{nmc^2}{R}.$$

Diese Wirkung vertheilt sich auf die ganze Oberfläche vom Inhalt

$$4R^2\pi.$$

Folglich trifft es auf die Flächeneinheit die Wirkung

$$\frac{nmc^2}{4R^3\pi}.$$

Da nun $v = \frac{4R^3\pi}{3}$ = dem Volum der Kugel, so ist die Gesammtwirkung aller Stösse in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit, das ist der Druck:

$$p = \frac{nmc^2}{3v}.$$

b) Moleküle, welche sich nicht durch das Centrum C, sondern nach irgend einer anderen Richtung z. B. AD bewegen, können durch die Reflexionen an der Wand nie aus der Ebene, in der sie sich bewegen, herausgebracht werden, und müssen (wenn sie unterwegs nicht zusammenstossen) stets gleich lange Wege, wie die Sehne AD zurücklegen. Es lässt sich nun leicht zeigen, dass die Gesammtwirkung sämmtlicher Stösse eines solchen Moleküls ebenso gross ist, wie die eines durch den Mittelpunkt gehenden. Der Weg zwischen zwei Stössen beträgt

$$2R\cos\alpha.$$

Die Zeit zwischen zwei Stössen beträgt

$$t' = \frac{2R\cos\alpha}{C}.$$

Die Anzahl der Stösse in der Zeiteinheit

$$N' = \frac{1}{t'} = \frac{C}{2R\cos\alpha}.$$

Die Wirkung eines Stosses ist gleich der senkrechten Componente

$$= 2mc \,.\, \cos\alpha.$$

Folglich ist die Wirkung in der Zeiteinheit

$$= \frac{2mc^2 \cos\alpha}{2R \cos\alpha} = \frac{mc^2}{R}.$$

Diese Wirkung $\frac{mc^2}{R}$ wurde früher ebenfalls für die in der Zeiteinheit erfolgenden Stösse eines durch den Mittelpunkt gehenden Moleküls gefunden. Es ist demnach unabhängig von der Richtung der Stössse

$$p = \frac{nmc^2}{3v}.$$

Wird durch Zusammenstösse der Moleküle untereinander ihre Richtung geändert, so kann, da von vorn herein keiner der verschiedenen Richtungen und keinem der Oberflächentheile eine bevorzugte Stellung zukommt, hiedurch bei der grossen Anzahl der Moleküle und Stösse in messbarer Zeit keine bleibende Störung im Druck auf verschiedene Stellen hervorgehen. (Verminderung der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung durch nicht centrale Stösse muss durch eine Vermehrung derselben bei andern Molekülen compensirt werden, wie Clausius zuerst ausgeführt hat.) Ebenso ist einzusehen, das eine vorhandene Rauhigkeit der inneren Oberfläche wohl unzählige Einzelabweichungen von der angenommenen regelmässigen Reflexion, nicht aber eine Änderung im Gesammtresultate zur Folge haben kann, da angenommen werden muss, dass die Abweichungen nach verschiedenen Richtungen gleich oft vorkommen und sich demnach compensiren.

Eine Änderung im Gesammtresultale könnte am ehesten bei regelmässig geformten Körpern mit ganz glatten Wänden vermuthet werden, welche durch ihren Bau Reflexionen nach gewissen Richtungen zu begünstigen scheinen, oder welche in ihrer Form von der Kugelgestalt am meisten abweichen (langgestreckte Räume). Wir wollen desshalb die Betrachtung auf solche Gefässe und zwar zunächst auf den Würfel übertragen.

B. Das Gefäss ist ein Würfel.

Im Würfel können vorkommen:

a) Bewegungen parallel mit je zwei Flächenpaaren, also senkrecht auf ein Flächenpaar.

b) Bewegungen, deren jede nur mit Einem Flächenpaar parallel ist.

c) Bewegungen, welche mit keiner Fläche parallel sind.

Der Nachweis der Giltigkeit des Druckgesetzes für den letzten allgemeinen Fall würde die Betrachtung der besonderen Fälle a und b eigentlich überflüssig machen. Des leichtern Verständnisses wegen sollen aber alle drei Fälle nacheinander behandelt werden.

a) Die Bewegungen erfolgen senkrecht auf ein Flächenpaar. Da keine der Würfelflächen vor der andern etwas Unterscheidendes haben kann, so muss angenommen werden, dass im Durchschnitt zwischen je zwei Flächen der dritte Theil der n Moleküle in Bewegung ist.

Ist die Seitenlänge des Würfels a, so ist die Wegstrecke zwischen zwei Stössen ebenfalls $= a$

die dazu nöthige Zeit ist $= \frac{a}{c}$

also die Anzahl der Stösse per Zeiteinheit $= \frac{c}{a}$

die Wirkung eines Stosses $= 2mc$

die Wirkung der Stösse eines Moleküls in der Zeiteinheit $= \frac{2mc^2}{a}$

die Wirkung der Stösse von $\frac{n}{3}$ Molekülen in der Zeiteinheit $= \frac{2nmc^2}{3a}$

diese Wirkung vertheilt sich auf zwei Flächen vom Gesammtinhalt $2a^2$ folglich ist die auf die Flächeneinheit berechnete Wirkung d. i. der Druck

$$p = \frac{2nmc^2}{3a . 2a^2} = \frac{nmc^2}{3a^3} = \frac{nmc^2}{3v} .$$

b) Die Bewegungen erfolgen parallel mit nur einem Flächenpaar, treffen mithin die beiden andern unter schiefen Richtungen.

Es seien Fig. 2 *ab*, *bc*, *cd*, *da* die Projectionen der vier Würfelflächen, auf welche die Stösse erfolgen, auf die Ebene des Papiers, also *abcd* die Fläche, mit der die Bewegungen parallel laufen.

Irgend ein Molekül beginne bei *e* seinen Weg über die Punkte *f*, *g*, *h*, *i*, *k*, *l*, wobei es die Flächen *ab* und *cd* unter dem Einfallswinkel α, die andern demgemäss unter $90-\alpha$ treffe. Da $gh = gh'$, $fh'' = fh'$, so ist der gebrochene Weg von *e* über *f* und *g* nach *h* gleich dem directen von *e* nach h''. Ebenso ist der gebrochene Weg *ghi* gleich dem directen $ig' = ki$. Man erhält daher für die gesammte Wegstrecke, die ein Molekül zwischen den Stössen auf die gegenüberliegenden Wände *ad* und *bc* zurücklegt, die Länge $\frac{a}{\sin\alpha}$, für die Wegstrecke zwischen *ab* und *cd* die Länge $\frac{a}{\cos\alpha}$. Diese Längen sind durch den Winkel α vollständig bestimmt und unabhängig von der Anzahl der dazwischen erfolgenden Reflexionen an den Seitenwänden.

Die Berechnung des Druckes stellt sich nun nach folgendem Schema:

	Bewegungen zwischen *ad* und *bc*	Bewegungen zwischen *ab* und *cd*
Weglängen	$\frac{a}{\sin\alpha}$	$\frac{a}{\cos\alpha}$
Zeit zwischen zwei Stössen	$\frac{a}{c\sin\alpha}$	$\frac{a}{c\cos\alpha}$
Anzahl der Stösse in der Zeiteinheit	$\frac{c\sin\alpha}{a}$	$\frac{c\cos\alpha}{a}$
Senkrechte Componente des Stosses	$2mc\sin\alpha$	$2mc\cos\alpha$
Wirkung der Stösse Eines Moleküls in der Zeiteinheit	$\frac{2mc^2\sin^2\alpha}{a}$	$\frac{2mc^2\sin^2\alpha}{a}$

Die Wirkung sämmtlicher Stösse, die Ein Molekül in der Zeiteinheit auf alle vier Flächen ausübt, ist demnach

$$= \frac{2mc^2}{a}(\sin^2\alpha + \cos^2\alpha) = \frac{2mc^2}{a}.$$

Von allen Molekülen, die in der Anzahl n sich im Würfel befinden, gelangen (im Durchschnitt) nur $^2/_3$ zum Stosse auf die beiden Flächenpaare [1]. Es ist demnach die Wirkung dieser $\frac{2n}{3}$ Moleküle auf die vier Flächen vom Inhalt $4a^2$

$$= \frac{2n}{3} \quad \frac{2mc^2}{a} = \frac{4nmc^2}{3a}.$$

Es trifft also auf die Flächeneinheit einen Druck

$$p = \frac{4nmc^2}{3a.4a^2} = \frac{nmc^2}{3v}.$$

Nach dieser Rechnung könnte es scheinen, als ob zwar wohl der Gesammtdruck auf die Oberfläche dem aus der Gleichung folgenden gleichkommen müsse, dagegen der einzelne Druck auf die eine oder andere Wand grösser oder kleiner sein könnte, da die Ausdrücke $\frac{2mc^2 \sin^2 \alpha}{a}$ und $\frac{2mc^2 \cos^2 \alpha}{a}$ ungleich sind.

Man muss aber bedenken, dass die Verschiedenheit, wie sie bei der Beachtung von nur einem Molekül unzweifelhaft hervortritt, bei dem Zusammenwirken vieler wieder verschwinden muss, weil dann Reflexionen unter dem Winkel α ebenso oft für die eine wie für die andere Fläche wiederkehren müssen. Die Factoren $\sin^2\alpha$ und $\cos^2\alpha$ kommen, desshalb für jede der Flächen in gleicher Anzahl vor und compensiren sich daher jedesmal zu 1. Man könnte auch von vornherein die Wirkung von zwei symmetrisch bewegten Molekülen (d. i. von zwei solchen, welche zwei Nachbarflächen unter denselben Winkeln α treffen), zusammen in Rech-

---

[1] Dies könnte auf den ersten Blick unrichtig erscheinen, da die Anzahl der zu *abcd* parallel gehenden Moleküle nur Ein Drittel von n beträgt. Man beachte aber dass, wenn wir die Flächenpaare mit A, A', B, B', C, C' bezeichnen

$^1/_3 n$ Moleküle stossen auf	A,	A',	B,	B'	—	—	
$^1/_3 n$	A,	A'	—	—	C,	C'	
$^1/_3 n$	—	—	B,	B',	C,	C'	

die Wirkung in Bezug auf zwei Flächenpaare, z. B. A, A' und B, B', ist dann eben so gross, als bewegten sich $^2/_3 n$ zwischen diesen Flächen allein.

nung bringen und fände so ihre Wirkung auf die früher genannten Flächenpaare:

$$\text{Wirkung zweier Moleküle in der Zeiteinheit:}\quad \overbrace{\left\{\frac{2mc^2\cos^2\alpha}{a} + \frac{2mc^2\sin^2\alpha}{a}\right\}}^{ad \text{ und } bc} \qquad \overbrace{\left\{\frac{2mc^2\sin^2\alpha}{2} + \frac{2mc^2\cos^2\alpha}{2}\right\}}^{ab \text{ und } cd}$$

$$= \frac{2mc^2}{a} \qquad \frac{2mc^2}{a}.$$

$$\text{Wirkung der Moleküle auf alle vier Flächen} = \frac{4mc^2}{a}.$$

Trifft auf $\frac{2n}{3}$ Moleküle $\frac{4nmc^2}{\alpha}$ also ebensoviel, wie früher gefunden wurde.

c) Allgemeiner Fall: Die Stösse gehen schief gegen alle Wände.

Vor allem muss auch hier eingesehen werden, dass die Wegstrecken zwischen zwei Stössen auf gegenüberliegende Wände nur abhängen vom Reflexionswinkel, nicht aber von der Anzahl der dazwischen erfolgenden Stösse auf die andern Wände. Man beachte zu diesem Zwecke die Figur 3.

Die gebrochene Linie $baCC'b'a'$ zeigt den Weg, den irgend ein Molekül zwischen den 6 Wänden zurücklegt. Die Construction dieser Linien in der perspektivischen Zeichnung und die dazu nöthigen Hilfslinien brauchen keine nähere Erklärung. Berücksichtigt man, dass

$$ab = ab'' \text{ und } cb'' = cB$$

dass ferner $a'b' = a''b'$ und $a''c' = A'c'$, so sieht man ein, dass der gebrochene Weg von a über C, C', b' bis a' gleich ist dem geraden Wege von A bis A', wobei A und A' die Durchschnittspunkte der verlängerten Geraden CC' mit den Ebenen A und A' sind. Ebenso ist die gebrochene Linie von b über a, C, C' bis b' ebenso lang, wie die gerade Verbindung von B mit B', welche Punkte wiederum die Durchschnittspunkte der verlängerten CC'

mit den Ebenen B und B' sind. Der wirklich zurückgelegte Weg eines Moleküls zwischen zwei gegenüberstehenden Wänden ist also stets gleich der directen geraden Verbindungslinie, welche unter dem nämlichen Einfallswinkel zwischen den beiden entsprechend verlängerten Ebenen gezogen werden kann.

Mit Hilfe dieses Satzes ist es nun leicht, die zurückgelegten Wege zu berechnen. Es sei der Winkel, den die Linie CC' mit der Horizontalebene B bildet $= \alpha$, der Winkel, den die Projektion von CC' auf die Horizontalebene mit der Ebene A einschliesst $= \beta$, so erhält man für die Berechnung des Druckes folgendes Schema:

	Von C bis C'	Von A bis A'	Von B bis B'
Wegstrecken	$\frac{a}{\cos\alpha\cos\beta}$	$\frac{a}{\cos\alpha\sin\beta}$	$\frac{a}{\sin\alpha}$
Zeit zwischen zwei Stössen	$\frac{a}{c\cos\alpha\cos\beta}$	$\frac{a}{c\cos\alpha\sin\beta}$	$\frac{a}{c\sin\alpha}$
Anzahl der Stösse in der Zeiteinheit	$\frac{c\cos\alpha\cos\beta}{a}$	$\frac{c\cos\alpha\sin\beta}{a}$	$\frac{c\sin\alpha}{a}$
Senkrechte Componente eines Stosses	$2mc\,.\cos\alpha\cos\beta$	$2mc\cos\alpha\sin\beta$	$2mc\sin\alpha$
Wirkung der Stösse Eines Moleküls in der Zeiteinheit	$\frac{2mc^2\cos^2\alpha\cos^2\beta}{a}$	$\frac{2mc^2\cos^2\alpha\sin^2\beta}{2}$	$\frac{2mc^2\sin^2\alpha}{a}$

Summe der Wirkungen der Stösse Eines Moleküls auf alle sechs Flächen zusammen

$$= \frac{2mc^2}{a}[\cos^2\alpha\cos^2\beta + \cos^2\alpha\sin^2\beta + \sin^2\alpha]$$

$$= \frac{2mc^2}{a}[(\cos^2\beta + \sin^2\beta)\cos^2 a + \sin^2\alpha]$$

$$= \frac{2mc^2}{a}.$$

Gesammtwirkung aller n Moleküle $= \frac{2mnc^2}{a}$.

Diese vertheilt sich auf die Fläche $6a^2$.

Es trifft daher auf die Flächeneinheit

$$p = \frac{2nmc^2}{6a^3} = \frac{nmc^2}{3v} \text{ wie früher.}$$

Auch hier ist leicht einzusehen, dass die ungleiche Wirkung auf die einzelnen Wände, welche aus der Betrachtung von nur Einem Molekül hervorgeht, im Gesammtresultat verschwinden muss, da die Winkel α und β für jedes der Flächenpaare gleich oft wiederkehren müssen. Es liessen sich auch hier die Wirkungen je dreier symmetrisch bewegter Moleküle mitsammen berechnen und zeigen, dass sie zusammen dieselbe Wirkung äussern wie drei Moleküle, deren jedem die Durchschnittswirkung $\frac{2mc^2}{a}$ zukommt.

Es gilt also für den Würfel, wie für die Kugel, allgemein:

$$p = \frac{nmc^2}{a3}.$$

C. Das Gefäss hat eine beliebige Form.

Zunächst lässt sich leicht zeigen, dass die Gleichung für alle Formen Geltung haben müsse, die sich durch Zusammensetzung von gleich grossen Würfeln erhalten lassen.

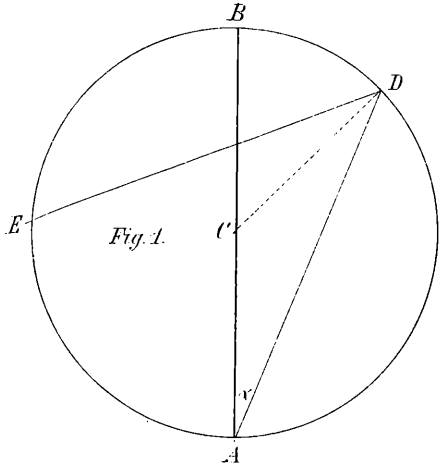
Das Prisma z. B., das sich in Fig. 4 im Durchschnitt gezeichnet findet, und welches aus drei Würfeln entstanden ist, kann auf die Flächeneinheit seiner Oberfläche keinen andern Druck empfangen, als die drei getrennten Würfel. Nimmt man nämlich die Zwischenwände fort, so treten einfach an Stelle der Bewegungen *abc, febd, geh* die Bewegungen *ad, gc, fh.*

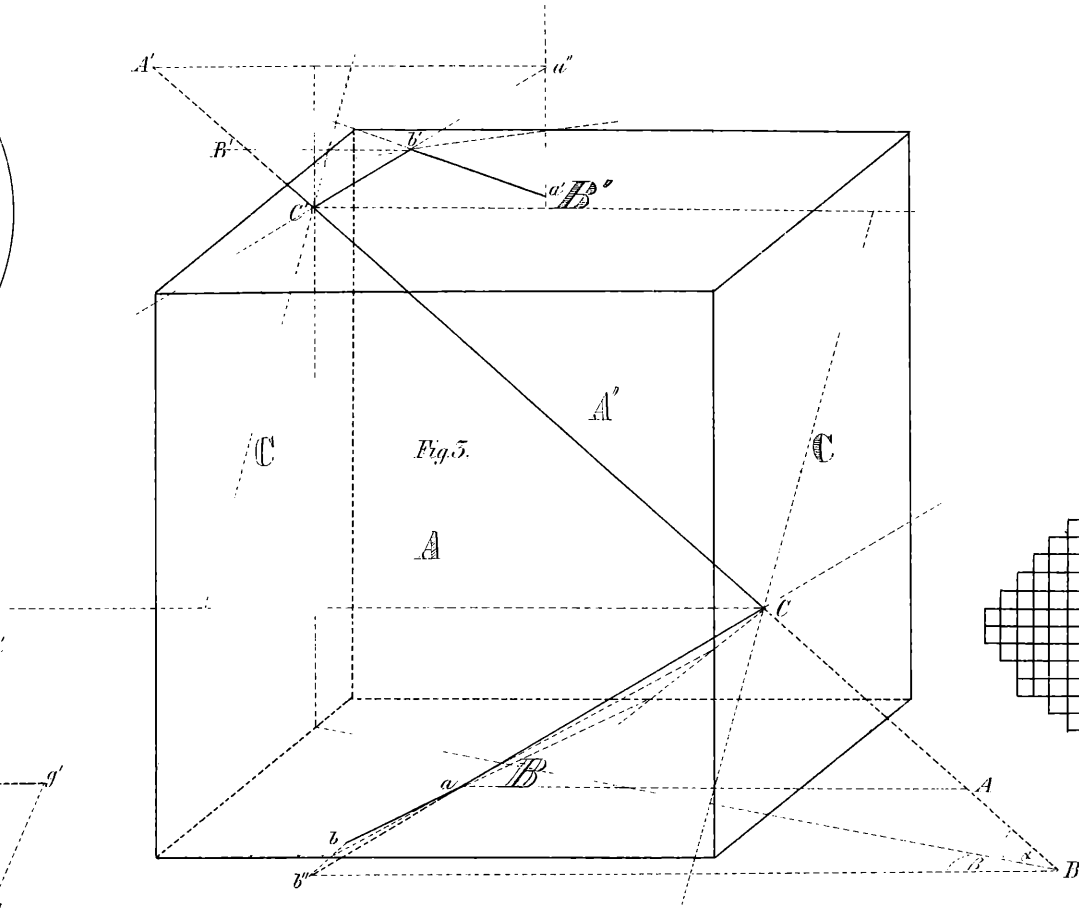
Beide Gruppen von Bewegungen führen in Bezug auf die Aussenwände in gleichen Zwischenräumen zu den gleichen Stössen in gleicher Richtung wie früher. Es muss nämlich für jede Bewegungsrichtung z. B. *ab*, jenseits der Zwischenwand eine symmetrisch liegende *eb* ebenso oft vorhanden sein. Einzelabweichungen werden auch hier im Gesammtresultate ausgeglichen. Setzt man nun viele, kleine Würfel zusammen, so kann man sich jeder beliebigen unregelmässigen Form z. B. Fig. 5 beliebig weit nähern. Für eine Form, welche der Form eines solchen Würfelaggregats gleich kommt, muss daher die abgeleitete Gleichung ebenfalls Geltung haben. Die unregelmässige Form nun, welche durch Umschreibung eines solchen Würfelaggregats entsteht, unterscheidet sich dann von dieser nur durch die minder grosse Rauhigkeit der Oberfläche.

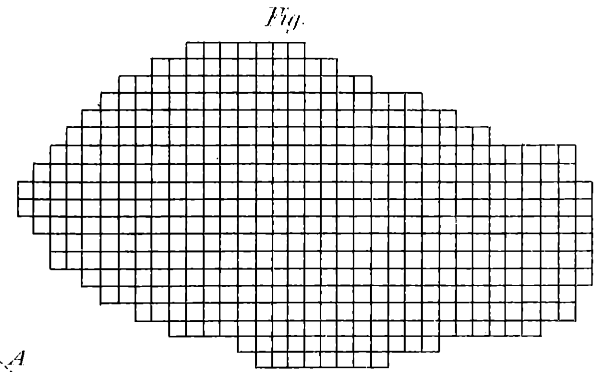
Räumt man überhaupt die Richtigkeit der Annahme ein, dass die Anwesenheit unzähliger kleiner Unebenheiten auf der Oberfläche der regelmässigen Körper z. B. der Kugel am Endresultat der Stösse im Ganzen nichts ändert, weil die dadurch nach entgegengesetzter Seite entstehenden Abweichungen von der Reflexionsrichtung sich compensiren, so ist es auch evident, dass ein Würfelaggregat, wie das oben betrachtete, durch eine dasselbe umschreibende Hohlform ersetzt werden könne, ohne dass dadurch die Giltigkeit der Formel beeinträchtigt wird. Somit gilt für jede Form des Gefässes:

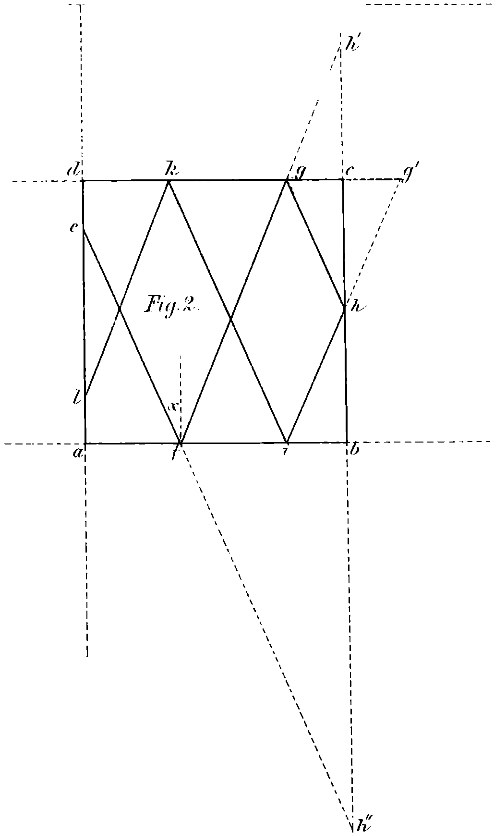
$$p = \frac{nmc^2}{3v}.$$

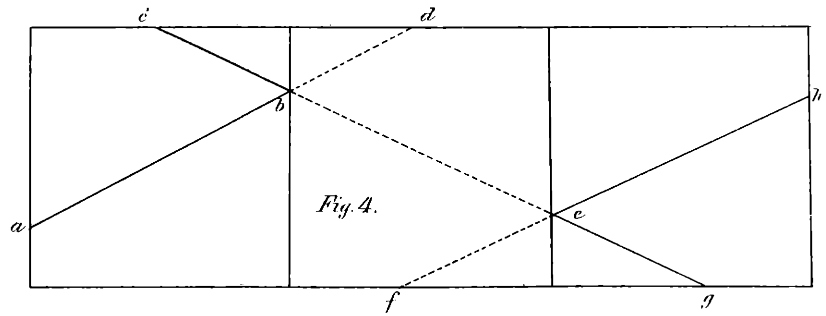
Pfaundler, Elementare Ableitung der Grundgleichung der dyramischen Gastheorie.











Sitzungsb. d. kais. Akad. d. W. math. naturw. Cl. LXIII Bd. II. Abth. 1871.

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

Jahr/Year: 1871

Band/Volume: 63_2

Autor(en)/Author(s): Pfaundler L.

Artikel/Article: Elementare Ableitung der Grundgleichung der dynamischen Gastheorie. 159-169