

XXXI. ZUR THEORIE DER ZUSTANDSGLEICHUNGEN.

Annalen der Physik, vierte Folge, Band 48. 1915. pp. 1098—1102.

Unter obigem Titel hat M. B. Wagner in diesen Annalen eine Arbeit¹⁾ veröffentlicht, deren Hauptzweck der Nachweis ist, daß van der Waals, Boltzmann, Kuenen und alle anderen Autoren, welche die Wirkung der molekularen Anziehungskräfte durch Einführung eines inneren Druckes a/v^2 ersetzen, in einem Irrtum befangen waren, indem sich bei korrekter Berechnung unter den van der Waals'schen Voraussetzungen vielmehr eine Zustandsgleichung von der Gestalt:

$$(1) \quad p v = r T e^{-a/v} r T \left[1 + \frac{b}{v} e^{-a/v} r T + \dots \right]$$

erbe. Insbesondere richtet sich die Spitze jener Ausführungen gegen Boltzmann, welcher bei seinen Bestrebungen, die Ableitung der van der Waals'schen Gleichung in möglichst präziser Form zu geben, gewisse Fehler begangen haben soll. Nun glaube ich, daß diese schweren Vorwürfe auf Mißverständnisse zurückzuführen sind, und daß die herkömmliche Auffassung vollkommen zu Recht besteht. Gewisse, bei der Begründung jener Gleichung zutage tretende Schwierigkeiten verdienen aber vielleicht tatsächlich eine eingehendere Analyse als meistens üblich ist, und deshalb scheint es mir nützlich, die Sachlage behufs Klarlegung der Einwände Wagners in möglichst einfacher Weise kurz auseinanderzusetzen.

Um das Wesentliche hervortreten zu lassen, seien von vornherein Punktmoleküle angenommen, wodurch die Eigenvolum-Korrektion wegfällt. Als Druck des Gases ist nun nach Wagner

¹⁾ M. B. Wagner, Ann. d. Phys. 45. p. 1169. 1914.

die Bewegungsgröße anzusehen, welche die Molekularstöße auf eine unendlich dünne Wand übertragen, welche das Gas gegen den leeren Raum abgrenzt; somit ist in bekannter Weise der Druck:

$$(2) \quad p = \frac{n_w m c^2}{3},$$

wobei n_w die Molekülzahl bedeutet, welche in der unmittelbar der Wand anliegenden Schicht pro Volumeinheit enthalten ist. Letztere Molekülzahl ist aber nicht mit der im Inneren des Gasraumes (Wagners „Stoffkern“) pro Volumeinheit entfallenden Zahl n_0 identisch, da die Gasdichte in den Grenzschichten mit Annäherung an die Wand abnimmt. Und zwar ist zufolge des bekannten Boltzmann'schen $e^{-2h/x}$ -Satzes die Molekülzahl in der Entfernung x von der Wand:

$$(3) \quad n(x) = n_0 e^{-2h \int_x^\infty F(\xi) d\xi},$$

wo $F(\xi)$ die nach dem Gasinneren gerichtete Resultante der Kohäsionskräfte bedeutet, welche auf ein im Abstände ξ von der Wand befindliches Molekül seitens der übrigen Gasmoleküle ausgeübt werden. Führt man für die zum Transport eines Moleküls vom Inneren an die Wand erforderliche Arbeit die Abkürzung ein:

$$\int_0^\infty F(\xi) d\xi = A,$$

so geht also (2) mit Rücksicht auf (3) und die Relationen

$$c^2 = 3 r T, \quad 2h = \frac{N}{RT}$$

über in

$$(4) \quad p = \frac{r T}{v} e^{-NA/RT}.$$

Soweit ist also Wagners Ableitung¹⁾ ganz richtig, aber unbegründet ist dessen Ansicht, daß A bloß eine Funktion des spezifischen Volums v sei, da ja die Kräfte $F(\xi)$ im allgemeinen von der Molekülverteilung in den Wandschichten, also der Veränder-

¹⁾ Unsere Bezeichnungweise weicht etwas von jener Wagners ab und schließt sich mehr an Boltzmann an.

lichkeit der $n(\xi)$ abhängen und letztere durch die in h enthaltene Temperatur mit bestimmt wird.

Betrachten wir diese Verteilung etwas näher. Durch Differentiation von (3) erhält man

$$(5) \quad \frac{1}{n} \frac{dn}{dx} = 2hF(x),$$

was mit der aerostatischen Grundgleichung identisch ist. Nun läßt sich $F(x)$ in die Anziehungskräfte zerlegen, welche das in x befindliche Molekül seitens der in verschiedenen Entfernungen ξ von der Wand befindlichen Gasschichten (von der Dicke $d\xi$) erfährt. Dieselben lassen sich in der Form

$$n(\xi) \mathcal{W}(\xi - x) d\xi$$

ausdrücken, wo die Funktion \mathcal{W} bloß von der Gestalt des Kraftgesetzes abhängt; dieselbe ist natürlich eine unpaare Funktion und muß im Sinne der Boltzmann'schen Voraussetzungen als in einem relativ großen Wirkungsbereich ¹⁾

$$|\xi - x| < \varrho_2$$

wenig veränderlich, aber für makroskopische Entfernungen als verschwindend klein von hoher Größenordnung angenommen werden. Die Verteilung der Moleküle ist also durch die Differential-Integralgleichung bestimmt:

$$(6) \quad \frac{1}{n} \frac{dn}{dx} = 2h \int_0^{\infty} n(\xi) \mathcal{W}(\xi - x) d\xi.$$

Ohne in eine genauere Analyse derselben einzugehen, kann man ein für unseren Zweck genügendes Resultat ableiten, indem man mit n multipliziert und nach dx zwischen den Grenzen Null und x integriert, wodurch sich ergibt:

¹⁾ Boltzmann verlangt bekanntlich, daß der Bereich ϱ_2 groß sei im Verhältnis zum mittleren Molekularabstand. Eine noch etwas weiter gehende Bedingung erhält man, wenn die zufälligen Dichteschwankungen des Gases berücksichtigt werden. Vgl. Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift, p. 626, 1904 [Vol. I, p. 421. Ed.]. In Wirklichkeit dürften diese Voraussetzungen wohl nicht zutreffen.

$$(7) \quad n(x) - n_w = 2h \int_0^x \int_0^{\infty} n(x) n(\xi) \mathcal{W}(\xi - x) dx d\xi.$$

Nun verschwindet aber offenbar die Resultierende der Kohäsionskräfte aller zwischen 0 und x gelegenen Moleküle infolge der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung:

$$\int_0^x \int_0^x n(x) n(\xi) \mathcal{W}(\xi - x) dx d\xi = 0$$

und es verbleibt:

$$(8) \quad n(x) - n_w = 2h \int_0^x \int_x^{\infty} n(x) n(\xi) \mathcal{W}(\xi - x) dx d\xi.$$

Verlegt man jetzt den Punkt x ins Innere des Gases, wo die gleichförmige Dichte n_0 herrscht, so wird

$$n_w = n_0 - 2h n_0^2 a,$$

indem das Doppelintegral

$$(9) \quad \int_0^x \int_x^{\infty} \mathcal{W}(\xi - x) dx d\xi = a$$

gesetzt wird, was in (2) eingesetzt, unter Benutzung der Abkürzung $a/m = a$ die übliche Formel ergibt:

$$(10) \quad p + \frac{a}{v^2} = \frac{rT}{v}.$$

Dieselbe bleibt also im Gegensatz zu Wagners Behauptung auch in der strengen Theorie gültig, welche der Veränderlichkeit der Dichte in den Grenzschichten Rechnung trägt. Da dieselbe mit (4) nicht in Widerspruch stehen kann, läßt sich nun umgekehrt für die Arbeit A die Beziehung ableiten:

$$(11) \quad A = - \frac{RT}{N} \log \left(1 - \frac{a}{vrT} \right).$$

Die Richtigkeit der Gleichung (10) läßt sich übrigens in ganz einfacher Weise auch folgendermaßen beweisen. Im Gleichgewichtszustand muß die seitens eines Gases von bestimmter Dichte auf

den Flächeninhalt der umgebenden Wände ausgeübte Kraft aus thermodynamischen Gründen unabhängig sein von der Art der Wand, wie auch Wagner am Schlusse seiner Arbeit ausführt. Denken wir uns also eine Wand von erheblicher Dicke und von genau derselben Dichte und Molekularkraft, wie jene des Gases, so daß die Wand in bezug auf die von ihr ausgeübten Anziehungskräfte durch jenes Gas ersetzbar sei. Dann bleibt die Gasdichte in den Wandschichten gleich jener im Inneren; also steht die Wand unter der Wirkung der Stoßkräfte: $\frac{1}{3} n_0 m c^2$ und der entgegengesetzten, vom Gase ausgehenden Kohäsionskräfte, deren Resultante offenbar dem Quadrat der Dichte proportional ist, sonst aber nur von der Form des Kraftgesetzes abhängt [entsprechend dem Doppelintegral in (9)]. Dies ergibt sofort die Formel (10).

Boltzmann setzt sich allerdings über die Schwierigkeiten, welche die Behandlung der Grenzschichten mit sich bringt, kurz hinweg, doch scheint mir seine auf der Benutzung des Virials beruhende Ableitung¹⁾ im Gegensatz zu Wagners Ansicht ebenfalls ganz einwandfrei zu sein. Wird nämlich das Virial in der Form

$$\Sigma(xX + yY + zZ)$$

angewendet, so gibt allerdings das Innere des Gases (der Stoffkern) keinen Beitrag zu diesem Ausdruck, und es bleiben als ausschlaggebend gerade nur die durch veränderliche Dichte charakterisierten Wandschichten übrig. Verwendet man dasselbe dagegen in der Form $\Sigma r f(r)$, so summieren sich die betreffenden Beiträge der Moleküle des Stoffkernes, und die Wandschichten kommen als verschwindend dünn gar nicht in Betracht — das ist eben der ganze Vorteil dieser von Boltzmann angenommenen Berechnungsmethode. Es sind nämlich bei der üblichen Methode der Summierung jene zwei Formen für ein von inneren Kräften beeinflusstes endliches System zwar im ganzen äquivalent, nicht aber für willkürliche abgegrenzte Teile desselben. Wagner ist somit in einem Irrtum befangen, wenn er meint, daß $\Sigma r f(r)$ für das Gasinnere verschwinde, und damit entfällt auch sein gegen Sutherlands und Bakkers Ableitung vorgebrachter Einwand.

Das Gesagte dürfte zur Klarstellung der Sache genügen. Die Physiker, welche seit van der Waals' Abhandlung den von diesem Forscher eingeschlagenen Gedankengang sich angeeignet haben, sind dabei meistens mehr einem intuitiven physikalischen Gefühl, als ganz exakter mathematischer Überlegung gefolgt. Wir können mit Beruhigung konstatieren, daß sie von jener Intuition nicht irregeleitet worden sind.

¹⁾ L. Boltzmann, Gastheorie 2. p. 152. 1898.