Bemerkung über den Molekulardruck.

Von

Dr. G. Bakker in Schiedam.

Den Druck in einer Flüssigkeit oder einem Gase, die bestimmbare Grösse p , kann man auffassen als die Differenz zwischen einem thermischen Druck und der Kohäsion oder dem Molekulardruck. Jede Zustandsgleichung ist der algebraische Ausdruck für diese Thatsache. Nennen wir Θ den thermischen Druck und K die Kohäsion, so hat man im allgemeinen

$$p = \Theta - K.$$

In den Zustandsgleichungen von van der Waals, Clausius und Sarrau ist z. B.

$$\Theta = \frac{RT}{v-b} \text{ und } K \text{ bez. } \frac{ae^{\frac{1-\frac{r}{T_k}}{v^2}}}{v^2}, \quad \frac{C}{T(v+\beta)^2} \text{ und } \frac{Cv^{-r}}{(v+\beta)^2},$$

wobei a , C und β Konstanten sind.

Wenn K die mechanische Kraft bedeutet, mit der die Teile der Flüssigkeit sich zusammenhalten zufolge ihrer Anziehungen, so ist Kdv die Arbeit, um das Volum um dv zu vergrössern. Denken wir, dass dazu isothermisch Wärme zugeführt wird. Ist dabei die innere Arbeit nur eine Folge der Vergrösserung der Molekularabstände, so ist $Kdv = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dv$. Bedenkt man, dass bei isothermischen Änderungen die kinetische Energie der fortschreitenden Bewegung der Moleküle keine Änderung erfährt, so wird die durch die Flüssigkeit aufgenommene Wärme, ausser für äussere Arbeit, verbraucht zur Vergrösserung der Abstände der Molekularcentra und zur Vergrösserung der inneren Energie der Moleküle (Rotationen der Atome um ihre Axe und umeinander). So lange also bei isothermischen Zustandsänderungen die Moleküle keinerlei Änderung erfahren weder im Zustand noch in innerer Bewegung, so lange ist auch

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dv = Kdv \quad \text{oder} \quad K = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$$

und wird $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$ der Ausdruck für den Molekulardruck, ebenso wie immer

$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_\eta$ der Ausdruck für den Aussendruck p ist. Ändert sich aber das Molekül, als System für sich selbst betrachtet, so ist nicht $K = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T$. Die Differenz $\left\{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T - K\right\} dv$ ist der Teil der aufgenommenen Wärme, welcher in innere molekulare Energie (Rotationen der Atome um ihre Axe u. s. w.) umgesetzt ist. Für diese Energie schreiben wir $Ai dv$.

Nun folgt aus

$$p = \Theta - K: \quad \left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \left(\frac{d\Theta}{dT}\right)_v - \left(\frac{dK}{dT}\right)_v$$

und weiter ist

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T &= T \left(\frac{dp}{dT}\right)_v - p = T \left(\frac{d\Theta}{dT}\right)_v - T \left(\frac{dK}{dT}\right)_v - \Theta + K = \\ &= T \left(\frac{d\Theta}{dT}\right)_v - \Theta - \left\{T \left(\frac{dK}{dT}\right)_v - K\right\}. \end{aligned}$$

Da nun der thermische Druck, bei konstanter Dichte, sich proportional der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle ändert und diese lebendige Kraft wieder proportional der absoluten Temperatur, so ist Θ von der Form $f(v)T$. Wir haben also

$$T \left(\frac{d\Theta}{dT}\right)_v - \Theta = 0$$

und

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T &= K - T \left(\frac{dK}{dT}\right)_v \\ \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T - K &= T \left(\frac{dK}{dT}\right)_v. \end{aligned}$$

Für das Verhältnis zwischen der Arbeit, um die Moleküle voneinander zu entfernen (die Kohäsion zu überwinden) und der als „innere molekulare Energie“ aufgenommenen Arbeit haben wir also

$$\frac{\left\{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T - K\right\} dv}{K dv} = \frac{\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T - K}{K} = - \frac{T}{K} \left(\frac{dK}{dT}\right)_v.$$

Setzen wir die Hypothese voraus, dass dieses Verhältnis nur abhängig ist von der Temperatur, so ist

$$\begin{aligned} - \frac{T}{K} \left(\frac{dK}{dT}\right)_v &= f(T) \\ \frac{1}{K} \left(\frac{dK}{dT}\right) &= \varphi(T) \end{aligned}$$

$$d \log K = \int \varphi(T) dT + \phi(v)$$

oder

$$K = e^{\int \varphi(T) dT} \times e^{\psi(v)}$$

das heisst: K ist das Produkt einer Temperatur- und einer Volumfunktion. Nehmen wir weiter an, $f(T)$ sei von der Form CT , worin C eine Konstante, so haben wir:

$$-\frac{T}{K} \left(\frac{dK}{dT} \right)_v = CT \quad -\frac{1}{K} \left(\frac{dK}{dT} \right)_v = C \quad \log K = -CT + f(v)$$

$$K = e^{-CT} \times e^{f(v)} \quad \text{oder} \quad K = e^{-CT} \times \varphi(v).$$

Diese Hypothese von van der Waals ist ein besonderer Fall dieser Annahme, denn man hat

$$K = \frac{a e^{1 - \frac{T}{T_k}}}{v^2} = \frac{a e \cdot e^{-\frac{T}{T_k}}}{v^2}$$

C ist hier $\frac{1}{T_k}$ und $\varphi(v) = \frac{ae}{v^2}$.

Die van der Waals'sche Formel für den Molekulardruck sagt deshalb, dass das Verhältnis $\frac{\Delta i}{\Delta V}$ sich proportional der absoluten Temperatur ändert, wobei:

Δi = Zunahme der innern molekularen Energie,

ΔV = Zunahme der potentiellen Energie der molekularen Inertiepunkte.

In einer Theorie, wobei angenommen wird, dass das Verhältnis $\frac{\Delta i}{\Delta V}$ konstant ist, haben wir

$$-\frac{T}{K} \frac{dK}{dT} = \text{konstant, oder} \quad \frac{dK}{K} = -\frac{CdT}{T}$$

$$d \log K = -Cd \log T, \quad \log K = \log T^{-C} + \log f(v)$$

oder $K = \frac{f(v)}{T^C}$. Insbesondere giebt $\Delta i = \Delta V : K = \frac{f(v)}{T}$.

Die Formel von Clausius $\frac{a}{Tv^2}$ ist hiervon ein besonderer Fall. Zum Ende setzen wir die Hypothese voraus $K = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial v} \right)_T$; das heisst: bei konstanter Temperatur erfahren die Moleküle keinerlei Änderung der Form und des inneren Bewegungszustandes. Das giebt kraft der Beziehung

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = -T \left(\frac{dK}{dT}\right)_v + K; \quad -T \left(\frac{dK}{dT}\right)_v + K = K \quad \text{oder} \quad \left(\frac{dK}{dT}\right)_v = 0$$

oder $K = f(v)$.

Die ursprüngliche Form von van der Waals $\frac{a}{v^2}$ ist ein Fall dieser Annahme. —

Wie ich in meiner Arbeit über die Theorie der Flüssigkeiten und Dämpfe gezeigt habe, ohne Hilfe einer Zustandsgleichung, ist im Fall, dass die Moleküle bei konstanter Temperatur keinerlei Änderung erfahren (und deshalb als System für sich selbst betrachtet, das nämliche Ding bleiben) die innere Verdampfungswärme proportional der Differenz der Dichten von Flüssigkeiten und Dampf oder $\varrho = a \left(\frac{1}{\sigma} - \frac{1}{s}\right)$, wenn s das spezifische Volumen des Dampfes, σ das spezifische Volumen der Flüssigkeit und ϱ die innere Verdampfungswärme bedeutet.

Nehmen wir nun wieder die erste Hypothese an, dass nämlich $\frac{dK}{dT}$ eine Temperaturfunktion sei, so ist, wie wir oben sagen, K von der Form $f(T)\varphi(v)$ und $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = K - T \left(\frac{dK}{dT}\right)_v = \{f(T) - Tf'(T)\} \varphi(v)$ und deshalb

$$\varrho = \int_{\sigma}^s \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T dv = \{f(T) - Tf'(T)\} \int_{\sigma}^s \varphi(v) dv.$$

In der Gleichung $\varrho = a \left(\frac{1}{\sigma} - \frac{1}{s}\right)$, (wo nun a eine Temperaturfunktion sein kann), wird nun $a = f(T) - Tf'(T)$, und weiter wollen wir setzen $\int_{\sigma}^s \varphi(v) dv = \frac{1}{\sigma} - \frac{1}{s}$. Das giebt $\varphi(v) = \frac{1}{v^2}$.

Das heisst: so lange für einen Stoff $f(T) - Tf'(T)$ konstant ist, Θ von der Form $f(v)T$ und $K = \frac{f(T)}{v^2}$, ist $\frac{\varrho}{\delta_1 - \delta_2}$ konstant (δ_1 und δ_2 sind die Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes),

$f(T) - Tf'(T) = C$ giebt:

$$\begin{aligned} f(T) dT - T df(T) &= C dT \\ T df(T) - f(T) dT &= -C dT \\ \frac{T df(T) - f(T) dT}{T^2} &= -\frac{C dT}{T^2} \end{aligned}$$

$$d \frac{f(T)}{T} = C d \frac{1}{T}$$

oder

$$f(T) = C + C' T.$$

Der Molekulardruck ist dann von der Form:

$$K = \frac{A - BT}{v^2} \quad \text{oder} \quad \frac{A}{v^2},$$

wobei A und B Konstanten sind.

In seiner bewunderungswerten Abhandlung: „Thermodynamische Theorie der Kapillarität“¹⁾ setzt van der Waals die Hypothese voraus

$$\varepsilon = \varphi(v) + \psi(T).$$

(Für eine homogene Phase, die nicht durch umgebende Phasen gestört wird, also für den Fall, welcher hier betrachtet wird.)

Die Energie soll also die Summe einer Volum- und einer Temperaturfunktion sein. Diese Annahme giebt

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = \varphi'(v) \quad K - T\left(\frac{dK}{dT}\right)_v = \varphi'(v) \quad \text{oder} \quad K = \varphi'(v) - F(v)T.$$

$$\left(\text{Ein besonderer Fall hiervon würde sein } K = \frac{A - BT}{v^2}.\right)$$

Da $\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial v \partial T} = \left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T$ hier 0 ist, weil $\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_T = \varphi'(v)$ eine Volumfunktion ist, so ist C_v nur abhängig von der Temperatur. Man kann weiter sagen

$$\Delta i = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)_v - K = -T\left(\frac{dK}{dT}\right)_v = F(v)T$$

das heisst: bei isothermischen Änderungen soll c_v konstant und Δi veränderlich sein. Wäre nun das der Fall, so würde die Kräftefunktion selbst zwischen den Atomen und Molekülen eine Temperaturfunktion werden, und es ist unmittelbar zu sehen, dass dies nicht im Einklang ist mit dem Gravitationsgesetz, auch wenn die Newtonsche Funktion ein Näherungsgesetz repräsentierte²⁾. Will man dies nicht annehmen, so muss $F(v)$ konstant sein oder 0, das heisst

$$K = \varphi'(v) \quad \text{oder} \quad \varphi'(v) - CT.$$

Für die vollkommenen Gase ist $K=0$. Denkt man sich ein solches isothermisch in diesen Zustand gebracht, so sieht man, dass $C=0$ sein muss. Die Hypothese $\varepsilon = \varphi(v) + \psi(T)$ giebt deshalb für K eine Volumfunktion. Das umgekehrte sieht man sofort. Für Wasser, wo C_v ungefähr 1 ist, bleibt, weil für Wasserdampf diese Grösse viel kleiner

¹⁾ Verhandelingen der koningl. Akademie van Wetenschappen zu Amsterdam.

²⁾ Umgekehrt kann K sehr wohl abhängig sein von der Temperatur, ohne Störung des Gravitationsgesetzes. Das Kräftefeld zweier Planeten würde bei grosser Annäherung durch Formveränderung (Tidal Friction) sich bedeutend ändern. Ebenso kann die Temperatur die „Form“ der Moleküle ändern.

als 0.5 ist, die innere Energie der Moleküle bei isothermischen Änderungen nicht konstant. K ist deshalb abhängig von der Temperatur. Indessen darf man nicht vergessen, dass die Abkühlungsversuche von Vernon¹⁾, sowie die Versuche von Velten, Regnault u. s. w. über spezifische Wärme und Schmelzwärme des Wassers, die Hypothese von Raoult, wobei die Moleküle des Wassers bei Erniedrigung der Temperatur kondensieren, bestätigen.

Der Ausdruck von van der Waals für den Molekulardruck, $\frac{f(T)}{v^2}$, hat ausser der oben auseinandergesetzten Bedeutung auch folgenden einfachen Sinn. Er ist nämlich die Bedingung für die Thatsache, dass zwischen Molekulardruck und molekularem Potential dieselbe Beziehung besteht, wie durch die Grundgleichung der Hydrodynamik zwischen Aussendruck (p) und dem Potential der äusseren Kräfte dargestellt wird. Das heisst, man würde haben

$$dK = - \rho dV,$$

wenn V das Potential der Molekularkräfte, ρ die Dichte und K den Molekulardruck darstellt. Kraft dieser Beziehung hat man nämlich für die Arbeit, um die Masse dm zu versetzen:

$$dm \cdot dN = - dm \frac{dK}{\rho}.$$

Die Arbeit, um eine Masse $\Sigma dm = 1$ zu versetzen, ist deshalb

$$- \frac{1}{2} \Sigma dm \frac{dK}{\rho} = - \frac{1}{2} \cdot \frac{dK^2}{\rho}.$$

Kraft der Bedeutung des Molekulardrucks ist diese Arbeit auch Kdv und man muss haben:

$$- \frac{1}{2} \frac{dK}{\rho} = - \frac{1}{2} v dK = K dv$$

$$\frac{dK}{K} = - \frac{2dv}{v}$$

$$d \log K = - d \log v^2 + \log C$$

oder
$$K = \frac{C}{v^2}.$$

¹⁾ Phil. Mag. 31, 387.

²⁾ Bezüglich der Bedeutung des Koeffizienten $\frac{1}{2}$ denke man an die bekannten Betrachtungen der Potentialtheorie von J. C. Maxwell, Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus I, 3. Kap., S. 101.

C kann eine Temperaturfunktion sein, denn wir denken hier an eine Flüssigkeit oder ein Gas im Gleichgewicht. Die Temperatur ist deshalb durch den ganzen Raum konstant und die Differentiale dK und dV beziehen sich deshalb auf isothermische Änderungen.

Dass umgekehrt aus $K = \frac{C}{v^2}$ folgt $dK = -\varrho dV$, sieht man ebenso leicht. Diese Betrachtungen gelten natürlich nicht für Punkte der Übergangsschicht bei Flüssigkeit und Dampf. Denn die Weise, worauf die Arbeit um eine Masse $\Sigma m = 1$ zu versetzen berechnet ist, setzt voraus, dass sowohl im ersten wie im zweiten Punkt die Masse homogen ist. Ein Beispiel hierfür hat man beim Übergang aus dem Innern einer Flüssigkeit nach dem Innern des gesättigten Dampfes.