

IX. *Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial
in der kinetischen Theorie der Gase;
von H. A. Lorentz.*

In seiner bekannten Schrift „Over de continuïteit van den gas-en vloeïstoftoestand“¹⁾ hat Herr van der Waals die Modificationen betrachtet, welche in der Beziehung zwischen Volumen, Druck und Temperatur eines Gases einerseits wegen der molecularen Attraction, andererseits wegen der Grösse der Molecüle angebracht werden müssen. Die Berücksichtigung beider Umstände führte ihn zu der Gleichung:

$$(1) \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R(1 + \alpha t),$$

wo mit p , v , t Druck, Volumen und Temperatur, mit α der Ausdehnungscoëfficient eines idealen Gases, mit R , a und b Constanten, welche von der Natur des betrachteten Gases abhängen, bezeichnet sind. Es hängt dabei a mit der Attraction, b mit der Grösse der Molecüle zusammen, und zwar bedeutet b das vierfache Molecularvolumen.

Bei der Ableitung dieser Beziehung ging Hr. van der Waals aus von der sogenannten Gleichung des Virials, wie sie zuerst von Hrn. Clausius für stationäre Bewegungen eines Molecülsystems angegeben wurde. Diese Gleichung lautet:

$$(2) \quad -\frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz) = \sum \frac{1}{2} m u^2,$$

und bedeuten dabei X , Y , Z die Componenten der auf ein Molecül mit dem Schwerpunkte (x, y, z) wirkenden Kraft, m die Masse des Molecüls, u die Geschwindigkeit seines Schwerpunktes, während die Summe beiderseits über sämtliche Molecüle ausgedehnt werden muss.

Wird bei der Berechnung des Virials $-\frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz)$ der wirkenden Kräfte nur der äussere Druck in Betracht gezogen, so erhält man die Grundgleichung für Gase in der einfachen Form $p v = R(1 + \alpha t)$. Berechnet man aber auch das Virial für die anziehenden Kräfte, welche die Molecüle

1) van der Waals, Over de continuïteit etc., Leiden, Sythoff, 1873. Beibl. 1. p. 10. 1877.

aufeinander ausüben, so findet man zu p die in (1) durch das Glied $\frac{a}{v^2}$ angedeutete Correction.

Den Einfluss der Moleculargrösse berechnet Hr. van der Waals in ganz anderer Weise.¹⁾ Es diente ihm dazu die Ueberlegung, dass durch die Ausbreitung der Molecüle der Weg, den sie zwischen aufeinander folgenden Zusammenstössen zurücklegen, verkürzt wird, und demzufolge die Anzahl der Stösse gegen die einschliessenden Wände und dadurch auch der Druck vergrössert werden.

Diese Abweichung von der zuerst benutzten Behandlungsweise scheint nicht nothwendig. Die Gleichung vom Virial ist ganz allgemein; sie gilt auch für Molecüle von merklicher Grösse, und man muss also aus derselben auch für Gase mit solchen Theilchen die Beziehung zwischen p , v und t herleiten können. Nur muss man dazu das Virial sämtlicher Kräfte berücksichtigen, also nicht bloß dasjenige des äussern Druckes und der Molecularanziehung, sondern auch das Virial der abstossenden Kräfte, welche die Theilchen während der Zusammenstösse aufeinander ausüben. Die Betrachtung dieses Virials — welches wir kurz das repulsive nennen wollen — muss das Glied b in der Gleichung (1) liefern, wenn diese Gleichung wirklich richtig ist.

Diese Bemerkung machte schon Maxwell in einer Ankündigung der Arbeit des Hrn. van der Waals²⁾; er theilte dabei das Resultat mit, zu welchem ihn eine Berechnung des repulsiven Virials geführt hatte, und welches nicht mit der Formel (1) übereinstimmte. Ich glaube nun aber nachweisen zu können, dass wirklich, wenigstens bei nicht zu grossen Dichtigkeiten des betrachteten Stoffes (und die Berechnung von van der Waals ist an eine ähnliche Beschränkung gebunden) die Betrachtung des Virials zu der mit b bezeichneten Correction führt. Angesichts des entgegengesetzten Resultates von Maxwell, und weil auch von anderer Seite die Richtigkeit der Gleichung (1) angezweifelt worden ist, hat vielleicht die Mittheilung meiner Berechnung einiges Interesse.

1) van der Waals, Over de continuïteit p. 48 1873. Beibl. 1. p. 12. 1877.

2) Maxwell, Nature. 10. p. 477.

Ich betrachte dabei die Molecüle als elastische Kugeln vom Durchmesser σ und lasse zunächst — da es sich hauptsächlich um das repulsive Virial handelt — die Anziehung ausser Acht, welche sie in der Entfernung aufeinander ausüben. In einem bestimmten Augenblick werden in der betrachteten Gasmenge verschiedene Molecüle im Zusammenstoss begriffen sein, also abstossende Kräfte erleiden, und es entsteht nun die Aufgabe, für diese das Virial $-\frac{1}{2} \sum (Xx + Yy + Zz)$ zu berechnen; der Kürze wegen soll dasselbe mit dem Buchstaben A bezeichnet werden.

Nimmt man zunächst die Grösse $-\frac{1}{2} (Xx + Yy + Zz)$ nur für zwei Molecüle P und Q , welche gegen einander stossen, so hat man einmal unter x, y, z die Coordinaten des Mittelpunktes von P , das andere mal diejenigen des Mittelpunktes von Q zu verstehen, und da ausserdem die Componenten der auf P und der auf Q wirkenden Kraft gleich und entgegengesetzt sind, so treten in dem Beitrage, den P und Q zu der Grösse A liefern, nur die Differenzen der Coordinaten ihrer Mittelpunkte auf, sodass wirklich das gesuchte Virial mit der Grösse der Molecüle zusammenhängen wird und bei sehr kleinen Theilchen vernachlässigt werden darf. Unter der Annahme, dass während des Zusammenstosses die Theilchen nur unmerkliche Gestaltsänderungen erleiden, wird der obengenannte Beitrag $-\frac{1}{2} K\sigma$, wenn K die gegenseitige Abstossung ist, und man erhält:

$$A = -\frac{1}{2} \sum (K\sigma),$$

wo summirt werden soll über alle diejenigen Molecülpaare, welche im betrachteten Augenblick in dem Act des Zusammenstosses begriffen sind.

Auf den ersten Blick könnte es scheinen, als ob für die Berechnung dieser Summe eine nähere Kenntniss der Art und Weise, wie die Stösse vor sich gehen, erforderlich wäre, da hiervon die Kraft K abhängt, welche zwischen den stossenden Theilchen wirksam ist. Eine einfache Ueberlegung zeigt aber, dass man auch ohne diese Kenntniss zu einem Resultat gelangen kann.

Anstatt nämlich den Werth von A für einen bestimmten Moment zu berechnen, können wir auch den Mittelwerth für

irgend eine Zeit τ nehmen, wobei wir uns letztere sehr gross denken wollen gegenüber der Dauer eines Zusammenstosses. Wir setzen also:

$$A = -\frac{1}{2\tau} \int \Sigma(K\sigma) d\tau = -\frac{\sigma}{2\tau} \int \Sigma(K) d\tau.$$

Man sieht nun leicht ein, dass man hierfür auch schreiben darf:

$$(3) \quad A = -\frac{\sigma}{2\tau} \Sigma[fKd\tau],$$

wobei zunächst für jeden Zusammenstoss, der in der Zeit τ abläuft, das Integral $fKd\tau$ über die ganze Stossdauer genommen werden soll, um dann weiter für alle diese Stösse die Summe $\Sigma[fKd\tau]$ zu bilden. Nun ist, unabhängig von der Weise, wie der Stoss vor sich geht, $fKd\tau$ gleich dem Producte aus der Masse m eines Molecüls und der relativen Geschwindigkeit U_n in der Richtung der gemeinschaftlichen Normale, mit welcher die Theilchen gegeneinander gestossen sind. Es wird demzufolge:

$$A = -\frac{m\sigma}{2\tau} \Sigma(U_n).$$

Um nun $\Sigma(U_n)$ finden zu können, muss man die verschiedenen Zusammenstösse je nach den Umständen, unter welchen sie geschehen, in Gruppen ordnen und für jede dieser Gruppen die Anzahl der Stösse in der Zeit τ kennen. Streng genommen müsste man also hier eine Correction anbringen, wie sie von Hrn. van der Waals angegeben wurde; man hätte nämlich bei der Stosszahl die Grösse der Molecüle zu berücksichtigen. Die Sache vereinfacht sich aber, sobald man es nur mit einem kleinen Einflusse des repulsiven Virials oder der Moleculargrösse zu thun hat und sich mit einer Correction erster Ordnung zufrieden stellt. Man wird dann bei der Berechnung des kleinen repulsiven Virials die Stosszahl anwenden können, wie sie ohne die besprochene Correction berechnet wird; letztere würde ja in dem Ausdrucke für das Virial nur zu Gliedern höherer Ordnung führen. Demgemäss berechnen wir im Folgenden die Stosszahl, wie es gewöhnlich in derartigen Betrachtungen geschieht.

Es sei nun mit $f(u)du$ die Anzahl der im Gasvolumen

v enthaltenen Theilchen bezeichnet, deren Geschwindigkeit zwischen den Werthen u und $u + du$ liegt. Man betrachte weiter zunächst diejenigen Stösse, wobei die Geschwindigkeit des einen Theilchens zwischen u und $u + du$, die des zweiten zwischen u' und $u' + du'$, der Winkel zwischen den beiden Geschwindigkeiten zwischen φ und $\varphi + d\varphi$ und endlich der (spitze) Winkel, den die relative Geschwindigkeit U mit der gemeinschaftlichen Normale bildet, zwischen χ und $\chi + d\chi$ liegt. Die Anzahl dieser Stösse während der Zeit τ ist:

$$(4) \quad \frac{\pi \sigma^2 \tau}{v} f(u) du f(u') du' U \sin \varphi d\varphi \sin \chi \cos \chi d\chi.$$

Bei jedem derselben ist die früher eingeführte Grösse $U_n = U \cos \chi$, und indem man diese mit (4) multiplicirt, erhält man (da $U^2 = u^2 + u'^2 - 2uu' \cos \varphi$ ist) folgenden Beitrag für $\Sigma(U_n)$.

$$5) \quad \frac{\pi \sigma^2 \tau}{v} f(u) du f(u') du' (u^2 + u'^2 - 2uu' \cos \varphi) \sin \varphi d\varphi \sin \chi \cos^2 \chi d\chi.$$

Man findet hieraus die ganze Summe $\Sigma(U_n)$ wenn man nach χ , φ , u' und u integrirt, wobei die Grenzen für χ 0 und $\frac{1}{2}\pi$, für φ 0 und π , für u und u' 0 und ∞ sind. Nur ist dabei noch zu bemerken, dass man bei dieser Integration jeden Zusammenstoss doppelt mitzählt, und dass man also nur die Hälfte des Resultates nehmen muss. Damit wird schliesslich:

$$A = - \frac{\pi m \sigma^3}{4v} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{\frac{1}{2}\pi} f(u) du f(u') du' (u^2 + u'^2 - 2uu' \cos \varphi) \sin \varphi d\varphi \sin \chi \cos^2 \chi d\chi = - \frac{\pi m \sigma^3}{8v} \int_0^\infty \int_0^\infty (u^2 + u'^2) f(u) f(u') du du'.$$

Ist nun N die Anzahl der Molecüle in dem Volumen v , $\overline{u^2}$ ihr mittleres Geschwindigkeitsquadrat, so ist:

$$\int_0^\infty f(u) du = \int_0^\infty f(u') du' = N.$$

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

und daraus folgt: $A = - \frac{\pi m \sigma^3}{8v} N^2 \overline{u^2}.$

Dies ist das Virial der abstossenden Kräfte. Combinirt man dasselbe mit demjenigen des äussern Druckes, welches den Werth $\frac{1}{3}pv$ hat, so gibt die Gleichung (2):

$$\frac{1}{3}pv - \frac{\pi m \sigma^3}{3v} N^2 \overline{u^2} = \sum \frac{1}{3} m u^2 = \frac{1}{3} m N \overline{u^2}, \quad \text{oder:}$$

$$pv = \frac{1}{3} m N \overline{u^2} \left(1 + \frac{2}{3} \frac{\pi \sigma^3 N}{v} \right).$$

Nun ist $\frac{2}{3} \pi \sigma^3 N$ das vierfache Molecularvolumen, also was Hr. van der Waals b nennt. Es wird demnach:

$$pv = \frac{1}{3} m N \overline{u^2} \left(1 + \frac{b}{v} \right),$$

oder wenn man $\frac{1}{1 + \frac{b}{v}} = 1 - \frac{b}{v}$ setzt, was wir um so eher thun können, als die ganze Rechnung doch nur bis auf Grössen der ersten Ordnung (wie $\frac{b}{v}$) genau ist:

$$(6) \quad p(v - b) = \frac{1}{3} m N \overline{u^2} = R(1 + \alpha t),$$

was genau mit dem Resultate von van der Waals übereinstimmt.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dass wenn die Molecüle sich nicht wie elastische Kugeln von unveränderlicher Grösse verhalten, wenn die Entfernung ihrer Schwerpunkte vielmehr während der Abstossung variirt, dennoch die Gleichung (6) gelten wird, wenn man nur in $b = \frac{2}{3} \pi \sigma^3 N$ unter σ eine gewisse mittlere Entfernung versteht.

Der Vollständigkeit wegen habe ich auch noch für eine Mischung zweier Gase das repulsive Virial berechnet; aus dem Resultate kann man die Beziehung zwischen p , v und t für ein derartiges Gemisch ableiten, und die Vergleichung derselben mit den Beobachtungen könnte vielleicht etwas über die gegenseitige Einwirkung verschiedenartiger Gas-molecüle lehren.

Es seien m_1 und m_2 die Massen der Molecüle der beiden Gase, σ_1 und σ_2 ihre Durchmesser, und es bezeichne σ den Abstand, den die Centra zweier verschiedenartiger Molecüle bei einem Zusammenstosse von einander haben. Verhalten sich die Molecüle wirklich wie elastische Kugeln, so ist $\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$; sind aber σ_1 , σ_2 und σ gewisse mittlere Ent-

fernungen der Schwerpunkte während der Zusammenstösse, so braucht diese Beziehung nicht nothwendig zu bestehen.

Das repulsive Virial besteht nun aus drei Theilen. Der erste A_1 gehört zu den Stössen der Theilchen erster Art; ebenso der zweite Theil A_2 zu den Stössen zwischen den Molecülen des zweiten Gases; diese beiden Grössen lassen sich ganz wie früher A berechnen. Werden mit N_1 und N_2 die Molecülzahlen der beiden Gase (im Volumen v), mit $\overline{u_1^2}$ und $\overline{u_2^2}$ die mittleren Geschwindigkeitsquadrate bezeichnet, so wird:

$$A_1 = -\frac{\pi m_1 \sigma_1^3}{3v} N_1^2 \overline{u_1^2}, \quad A_2 = -\frac{\pi m_2 \sigma_2^3}{3v} N_2^2 \overline{u_2^2}.$$

Der dritte Theil des Virials rührt von den Stössen her, welche zwischen verschiedenartigen Theilchen stattfinden. Man hat für denselben zunächst die mit (3) übereinstimmende Formel:

$$A_3 = -\frac{\sigma}{2r} \sum [fKd\tau],$$

und weiter, da für die hier betrachteten Stösse:

$$fKd\tau = 2 \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} U_n \text{ ist,}$$

$$A_3 = -\frac{m_1 m_2 \sigma}{(m_1 + m_2)r} \sum (U_n).$$

Ist nun die Anzahl der Molecüle (im Volumen v), deren Geschwindigkeit zwischen u und $u + du$ liegt, für das erste Gas $f_1(u) du$, für das zweite $f_2(u) du$, so liefern die Stösse, wobei die Geschwindigkeit des Theilchens erster Art zwischen u und $u + du$ liegt, die des zweiten Molecüls zwischen u' und $u' + du'$, und welche übrigens unter den auch früher eingeführten beschränkenden Umständen vor sich gehen, für $\sum(U_n)$ den Antheil:

$$\frac{\pi \sigma^2 r}{v} f_1(u) du f_2(u') du' (u^2 + u'^2 - 2uu' \cos \varphi) \sin \varphi d\varphi \sin \chi \cos^2 \chi d\chi.$$

Diesen Ausdruck muss man wie früher (5) integrieren; nur darf jetzt nicht mehr durch 2 dividirt werden. Schliesslich wird:

$$A_3 = -\frac{2\pi m_1 m_2 \sigma^3}{3(m_1 + m_2)v} N_1 N_2 (\overline{u_1^2} + \overline{u_2^2}).$$

Nach einem bekannten Satze ist für die Mischung zweier Gase $m_1 \overline{u_1^2} = m_2 \overline{u_2^2}$; daraus folgt auch für die in A_3 vorkommende Grösse $\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (\overline{u_1^2} + \overline{u_2^2})$ der nämliche Werth.

Das totale repulsive Virial wird demnach:

$$A_1 + A_2 + A_3 = -\frac{\pi m_1 \overline{u_1^2}}{3v} [\sigma_1^3 N_1^2 + \sigma_2^3 N_2^2 + 2\sigma^3 N_1 N_2]$$

und die Gleichung (2) liefert:

$$\frac{2}{3} p v - \frac{\pi m_1 \overline{u_1^2}}{3v} [\sigma_1^3 N_1^2 + \sigma_2^3 N_2^2 + 2\sigma^3 N_1 N_2] = \frac{1}{2} m_1 \overline{u_1^2} (N_1 + N_2).$$

Auch dieses Resultat lässt sich wieder auf die Form (6) bringen, wenn man:

$$b = \frac{\frac{2}{3} \pi [\sigma_1^3 N_1^2 + \sigma_2^3 N_2^2 + 2\sigma^3 N_1 N_2]}{N_1 + N_2}$$

setzt. Diese Grösse ist aber jetzt nicht mehr das vierfache Molecularvolumen, sogar wenn man $\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2)$ setzt.¹⁾

Zum Schluss sei mir noch eine Bemerkung gestattet über die zwischen den Moleculen thätigen anziehenden Kräfte. Wenn man in die Gleichung (2) auch das dazu gehörige Virial einführen will, gelangt man nur unter einer speciellen, von van der Waals stillschweigend gemachten Voraussetzung zu der Gleichung (1).

Man kann sich um irgend ein Gasmolecul P eine Kugel gelegt denken mit so grossem Radius, dass nur die innerhalb derselben liegenden Theilchen eine Anziehung auf P ausüben. Die erwähnte Voraussetzung besteht dann darin, dass sich innerhalb dieser Wirkungssphäre noch sehr viele Moleculé befinden, und dass das Wirkungsgesetz der Anziehung der Art sei, dass, welche zufällige Anordnungen diese Theilchen auch haben mögen, dennoch ohne merklichen Fehler die Kugel als mit homogener Materie gefüllt angesehen werden darf, und also auf P keine Kraft wirkt. Aus dieser Voraussetzung folgt dann erstens, dass die Geschwindigkeit zweier

1) Van der Waals (Archives Néerlandaises, T. 12. p. 217) hat für eine Mischung zweier Gase eine ähnliche Berechnung der mittlern Weglänge ausgeführt, wie für ein einzelnes Gas. Das von ihm erhaltene Resultat würde zu einem andern Werth von b führen, als ich oben erhielt.

zusammentreffender Theilchen vor dem Stoss durch die Anziehung nicht merklich vergrössert worden ist, und dass man also bei der Berechnung des repulsiven Virials annehmen darf, dass die Molecüle mit den nämlichen Geschwindigkeiten, welche sie in den freien Theilen ihrer Bahn besitzen, auch gegen einander stossen. Zweitens folgt aus der genannten Annahme, dass nur auf die Theilchen einer dünnen Grenzschicht eine nach innen gerichtete Attraction wirkt, und der hieraus entspringende Moleculardruck liefert das Glied a/v^2 in der Gleichung (1).

Es ist nun aber leicht einzusehen, dass die erwähnte Voraussetzung nicht immer erfüllt sein wird. Bei genügend weit getriebener Verdünnung wird einmal die Entfernung der Molecüle so gross werden, dass innerhalb der Wirkungssphäre eines Molecüls nur eine geringe Anzahl anderer Theilchen liegt, und in diesem Falle wird man nicht mehr ohne weiteres sagen können, dass auf ein Molecül im Innern der Gasmasse keine Kraft wirkt. Einerseits wird dann die Berechnung des Virials der anziehenden Kräfte viel schwieriger, andererseits wird man auch die Beschleunigung der Theilchen vor dem Stoss und die daraus hervorgehende Vergrösserung des repulsiven Virials berücksichtigen müssen. Ohne auf diesen, wie mir scheint, sehr schwierigen Punkt weiter einzugehen, bemerke ich noch, dass nach den von van der Waals abgeleiteten Zahlen der hervorgehobene Umstand schon bei ziemlich grossen Dichtigkeiten eintreten muss. Auf p. 101 der angeführten Schrift wird eine Grösse x_1 abgeleitet, die zwar kleiner als der Radius der Wirkungssphäre, aber wahrscheinlich doch nicht viele mal kleiner ist; für verschiedene Flüssigkeiten schwankt x_1 zwischen 0,000 0002 und 0,000 0005 mm. Auf p. 105 wird für die mittlere Entfernung der Molecüle eines Gases unter Atmosphärendruck und bei 0° 0,000 0025 mm gefunden. Diese Zahlen machen es wahrscheinlich, dass sogar unter den letztgenannten Umständen die um ein Molecül gelegte Wirkungssphäre nur wenige Theilchen enthält, und van der Waals folgert denn auch selbst (p. 101) aus den Werthen von x_1 , dass die Anziehung zweier Molecüle sich hauptsächlich im Momente der Berührung äussere.

Bei der Schwierigkeit des Gegenstandes konnte zunächst wohl kein anderer Weg eingeschlagen werden, als der von Hrn. van der Waals gewählte; immerhin bleibt, wie mir scheint, die Möglichkeit bestehen, dass die genaue Berücksichtigung aller Umstände, namentlich für sehr verdünnte Gase, zu einem von (1) abweichenden Resultate führen wird.

X. Ueber den Einfluss der räumlichen Ausdehnung der Molecüle auf den Druck eines Gases; von D. J. Korteweg.

In einer neuerdings in diesen Annalen erschienenen Abhandlung¹⁾ bespricht Clausius einige von van der Waals und von mir ausgeführte Berechnungen über den Einfluss der Dimensionen der Molecüle im Sinne ihrer relativen Bewegung auf ihre mittlere Weglänge und macht dabei die Bemerkung, dass es keinen Nutzen habe, die Berechnung dieser Weglänge bis zu einem solchen Grade der Genauigkeit zu treiben, weil die gegenseitige Einwirkung der Molecüle wahrscheinlich von der zur Grundlage der Berechnung gewählten Hypothese der harten elastischen Kugeln sehr verschieden ist.

Diese Bemerkung würde ganz zutreffend sein, wenn es sich dabei wirklich um eine Verbesserung der früheren Angaben über diese Weglänge und nicht um eine indirecte Berechnung des Einflusses der räumlichen Ausdehnung der Molecüle auf den Gasdruck handelte.²⁾ Dass dieses aber der

1) Clausius, Wied. Ann. 10. p. 92. 1880.

2) Dass darin der eigentliche Zweck dieser Rechnungen besteht, ist in der bekannten van der Waals'schen Schrift (*Over de continuïteit van den gas- en vloeïstoestand*. Leiden. 1873. p. 48. §§31—35.) deutlich ausgesprochen, in den späteren über diesen Gegenstand handelnden Schriften, die sich dieser unmittelbar anschliessen, allerdings nicht mehr ausdrücklich wiederholt.