

XVI. *Elementarer Beweis des Satzes von Avogadro; von G. Krebs.*

Der Satz, dass gleiche Volumina verschiedener Gase bei demselben Druck und derselben Temperatur gleichviel Molecüle enthalten, lässt sich aus einer Gleichung über den Stoss der Gasmolecüle gegen eine Wand ableiten, die zuerst von Krönig¹⁾ unter vereinfachenden Bedingungen aufgestellt worden ist. Clausius²⁾ hat späterhin den Satz in voller Allgemeinheit mit höherer Mathematik erwiesen. Elementare Beweise haben Zöppritz³⁾, Pfaundler⁴⁾ und Maxwell (in seiner Theorie of Heat) gegeben.

Ich erlaube mir nun, einen anderen elementaren Beweis mitzutheilen, der sich auf einen Satz stützt, welcher in den Lehrbüchern der Physik bewiesen zu werden pflegt. Wir führen diesen Satz zuerst an:

α) Enthält ein Flüssigkeitsstrahl vom Querschnitt 1 auf der Einheit der Länge n_1 Molecüle von der Masse m und der Geschwindigkeit u , so ist die in der Zeiteinheit gegen die Flächeneinheit prallende Masse gleich $n_1 mu$, und die in der beliebigen Zeit τ mit der Flächeneinheit zum Stoss kommende Masse gleich:

$$n_1 mu\tau.$$

Die Bewegungsgrösse dieser Masse ist:

$$n_1 mu^2\tau,$$

und der entsprechende Zeiteffect einer Kraft k , welche die Masse $n_1 mu\tau$ in der Zeit τ auf die Geschwindigkeit u bringen könnte und denselben Effect zu erzielen vermöchte, wie die anprallende Masse:

$$(1) \quad k\tau = n_1 mu^2\tau, \text{ woraus: } k = n_1 mu^2.$$

Denkt man sich ein Prisma von den Kanten a , b , c mit n Gasmolecülen ausgefüllt, welche in der Richtung von a

1) Krönig, Pogg. Ann. 99. p. 315. 1856.

2) Clausius, Pogg. Ann. 100. p. 353. 1857.

3) Zöppritz, Naumann's Grundriss der Thermochemie p. 28.

4) Pfaundler, Pogg. Ann. 144. p. 428. 1871.

senkrecht zur Fläche bc (A) die Geschwindigkeit u haben, so ist die dem specifischen Druck entsprechende Stosskraft:

$$k = \frac{n}{a \cdot b \cdot c} \cdot m u^2.$$

Denselben Werth hat k , wenn die Molecüle sich senkrecht gegen die Fläche ab (C) oder ac (B) mit der Geschwindigkeit u bewegen.

k ist das, was man die „Spannkraft“ des Gases nennt. Bezeichnet man nun $k \cdot a \cdot b \cdot c$ oder $k \cdot v$, wo v das Volumen des Prismas bezeichnet, mit K , so ist:

$$(2) \quad K = n m u^2.$$

K ist die Kraft, welche die ganze, in dem Volumen v befindliche Masse ebenso zu beschleunigen vermag, wie die Kraft k die in der Volumeneinheit befindliche Masse. K könnte man „Druckfunction“ nennen; durch v dividirt, erhält man den specifischen Druck und, durch c , b oder a dividirt, den Gesamtdruck auf eine der drei Flächen A , B oder C .

β) Die Molecüle einer in einem Gefäss eingeschlossenen Gasmasse verhalten sich aber nicht wie die Theilchen eines Flüssigkeitsstrahles, welche eine fortschreitende Bewegung ausführen, d. h. parallel neben- und hintereinander, mit gleicher Geschwindigkeit und ohne einander zu stossen, herlaufen. Die Molecüle einer Gasmasse haben im Gegentheil die verschiedensten Geschwindigkeitsrichtungen, sodass sie bald da, bald dort gegeneinander stossen. (Da es für den Druck eines Gases gegen eine Wand gleichgültig ist, ob ein n faches oder n einfache Molecüle gegen dieselbe prallen, so setzen wir alle Molecüle als einfach voraus.)

Krönig nimmt ohne weiteres an, dass die Molecüle eines Gases vollkommen elastisch seien, und dass dieselben einander gerade und central stiessen. Clausius und andere halten sich von dieser Annahme frei, doch aber lässt sich leicht zeigen, dass wenn auch in Wirklichkeit die Molecüle nicht vollkommen elastisch, und die Stösse nicht gerade und central wären, man doch die Krönig'sche Annahme, unbe-

schadet des Effectes machen dürfte. Gesetzt nämlich, die Molecüle erlitten durch die Stösse Deformationen, welche sich nicht von selbst, oder durch andere Stösse wiederherstellten, so würde ein Verlust an lebendiger Kraft (der fortschreitenden Bewegung) und somit ein Sinken der Temperatur eintreten. Dasselbe würde geschehen, wenn durch excentrische Stösse ein Theil der fortschreitenden Bewegung sich in rotirende verwandelte, ohne durch andere Stösse wieder in fortschreitende zurückverwandelt zu werden. Wenn umgekehrt rotirende Bewegung sich dauernd in fortschreitende verwandelte, so musste die Temperatur steigen. Nun kann aber ein Gas oder irgend ein Körper seinen Temperaturzustand nicht von selbst, d. h. ohne Wärmezufuhr von aussen ändern; folglich sind dauernde Deformationen und dauernde Verwandlungen von fortschreitender Bewegung in rotirende, oder umgekehrt, nicht anzunehmen, oder mit anderen Worten, die Molecüle verhalten sich genau wie vollkommen elastische Körper, welche einander gerade und central stossen.

γ) Wenn zwei elastische Körper von gleicher Masse einander central stossen, so vertauschen sie ihre Geschwindigkeiten. Gesetzt nun, die Bewegung eines Gasmolecüles sei senkrecht gegen einen Theil der Gefässwand gerichtet, so überträgt es seine Geschwindigkeit, wenn es nicht selbst gegen die Wand prallt, auf ein zweites, dieses möglicherweise auf ein drittes Molecül u. s. w. Jedes derselben nimmt die Geschwindigkeit des ersten als Componente in sich auf, und wenn schliesslich ein n . Molecül gegen die Wand prallt, so überträgt es (von seiner eigenen Geschwindigkeit abgesehen) den vom ersten empfangenen, senkrecht gegen die Wand gerichteten Stoss unverändert auf diese. Es ist deswegen einerlei, ob das erste Molecül selbst gegen die Wand stösst oder seine Bewegung auf andere überträgt. Wir können deshalb annehmen, jedes Molecül setze seinen Weg ungehindert von den anderen nach der Wand hin fort.

δ) Man denke sich in einem vierseitig rechteckigen prismatischen Gefässe ein Molecül von beliebiger Geschwindigkeit

keitsrichtung, so kann man seine Geschwindigkeit w in drei Geschwindigkeiten x_1, y_1, z_1 zerlegen; die erste soll senkrecht gegen die Wandfläche A , die zweite senkrecht gegen B , die dritte senkrecht gegen C gerichtet sein. Dann gilt:

$$(3) \quad w^2 = x_1^2 + y_1^2 + z_1^2.$$

Statt eines Molecüles mit der Geschwindigkeit w kann man hiernach drei solcher annehmen, welche gleichzeitig von demselben Punkt mit den Geschwindigkeiten $x \perp A$, $y \perp B$ und $z \perp C$ ausgehen.

Stellen wir uns nun alle Molecüle vor, welche sich gleichzeitig in einer und derselben Ebene $E \parallel A$ (und $\parallel A'$, wo A' die Gegenfläche von A) befinden, so ist bei der grossen Zahl gleichzeitig durch E gehender Molecüle mit grösster Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass zu jedem Molecül, welches nach A hingeht, ein zweites existirt, welches in entgegengesetzter (ungleichstimmig paralleler Richtung) nach A' geht. Der Umstand, dass der Druck auf alle Stellen der ganzen Gefässwand thatsächlich derselbe ist, erhebt die Wahrscheinlichkeit zur Gewissheit.

Betrachten wir zunächst blos diejenigen Molecüle in der Ebene E , deren Geschwindigkeit die Richtung nach A hat, so gelten für dieselben die Gleichungen:

$$\begin{aligned} w^2 &= x_1^2 + y_1^2 + z_1^2 \\ w^2 &= x_2^2 + y_2^2 + z_2^2 \\ w^2 &= x_3^2 + y_3^2 + z_3^2 \\ &\vdots \\ &\vdots \end{aligned}$$

Statt jedes dieser Molecüle kann man, wie schon bemerkt, drei solcher annehmen, welche bezüglich die Geschwindigkeiten $x_1, x_2, x_3 \dots \perp A$; $y_1, y_2, y_3 \dots \perp B$; $z_1, z_2, z_3 \dots \perp C$ haben.

Nun gehen durch jeden Punkt von E nach der Reihe Molecüle nach den verschiedensten Richtungen, deren Geschwindigkeitscomponenten $\perp A$ sehr verschiedene Werthe haben. Für den Druck auf irgend einen Punkt von A ist es aber gleichgültig, ob (innerhalb einer sehr kurzen Zeit)

Moleküle von verschiedenen Geschwindigkeiten $x_1, x_2 \dots$ anprallen, oder ob sie alle eine mittlere Geschwindigkeit x haben, derart dass:

$$x^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + \dots$$

Diese mittlere Geschwindigkeit ist für alle Punkte von E dieselbe, wenn auch die Componenten $\perp A$ an den einzelnen Punkten von E in der verschiedensten Ordnung aufeinander folgen. Legen wir jetzt durch das Prisma eine ganze Schaar von Ebenen, welche soweit voneinander abstehen, wie die gleichmässig durch den Raum vertheilten Moleküle, und welche den Seitenflächen A und A' des prismatischen Gefässes parallel sind, so gehen von allen Punkten Moleküle aus, welche sich senkrecht zu A (und A') mit der Geschwindigkeit x bewegen und also einen „Flüssigkeitsstrahl“ bilden.

ε) Ersetzt man den Stoss durch eine Kraft, so ist:

$$P_1 = nm x^2,$$

wo n die Anzahl der Moleküle im Prisma und P_1 eine Kraft bedeutet, welche die Moleküle in derselben Zeit auf die Geschwindigkeit x bringen kann, in welcher dieselben nach der Reihe zum Stoss gegen A gelangen.

Nun gehen aber auch von denselben Punkten des Prismas, resp. von einer Schaar zu BB' paralleler Ebenen Moleküle in der Richtung $\perp B$ (und B') aus; bezeichnen wir ihre mittlere Geschwindigkeit mit y , so gilt:

$$y^2 = y_1^2 + y_2^2 + y_3^2 + \dots$$

Den Stoss dieser Moleküle kann man durch eine Kraft:

$$P_2 = nm y^2$$

ersetzen.

Ebenso kann der Stoss gegen C (und C') durch eine Kraft:

$$P_3 = nm z^2$$

ausgedrückt werden.

Nun haben die Gasmoleküle ursprünglich die verschiedensten Geschwindigkeitsrichtungen, und es ist daher mit höchster Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass, wenn man jede nach drei aufeinander senkrechten Richtungen zerlegt, das Mittel aus den Componenten nach einer der drei Rich-

tungen der nach den zwei anderen gleich sei. Uebrigens zeigt die Erfahrung, dass der (specifische) Druck auf jede Wand des Gefässes derselbe ist (die specifischen Drucke erhält man, wenn man P_1, P_2 und P_3 je durch v dividirt; die specifischen Drucke sind den Kräften P_1, P_2 und P_3 proportional). Daher ist:

$$x = y = z \text{ und } P_1 = P_2 = P_3.$$

Bezeichnen wir die resultirende Kraft aus P_1, P_2, P_3 mit P und die resultirende Geschwindigkeit aus x, y, z mit u , so ist:

$$(4) \quad u^2 = 3x^2, \quad P = \frac{1}{3} n m u^2, \quad p = \frac{1}{3} \frac{n m u^2}{v}.$$

§) Ein Raum von beliebiger Gestalt kann als aus einer sehr grossen Zahl dünner Prismen zusammengesetzt angesehen werden. Da die Temperatur durchgängig als gleich vorausgesetzt wird, so gilt für den specifischen Druck auf die Endflächen, also auch auf die ganze Gefässwand:

$$p = \frac{1}{3} \frac{n m u^2}{v}.$$

η) Hat man zwei Gasmassen, deren Molecüle die Massen m_1 und m_2 und die Geschwindigkeiten u_1 und u_2 besitzen, so gilt für gleiche Temperatur:

$$(5) \quad \frac{1}{2} m_1 u_1^2 = \frac{1}{2} m_2 u_2^2.$$

Haben zwei Gase gleiche Spannkraft, und bedeuten n_1 und n_2 die in der Kubikeinheit oder überhaupt in gleichen Räumen enthaltenen Anzahlen von Molecülen, so muss nach (4) sein:

$$(6) \quad \frac{1}{3} n_1 m_1 u_1^2 = \frac{1}{3} n_2 m_2 u_2^2.$$

Setzt man nun in zwei Gasmassen, welche die Kubikeinheit, oder überhaupt gleiche Räume erfüllen, gleiche Temperatur und gleiche Spannkraft voraus, so gelten (5) und (6) gleichzeitig. Dividirt man nun mit (5) in (6), so erhält man:

$$n_1 = n_2.$$

Zwei Gasmassen von gleicher Temperatur und Spannkraft enthalten in gleichen Raumtheilen gleichviel Molecüle — Satz von Avogadro.

Uebrigens kann man unseren Satz auch auf eine etwas andere Art erweisen. Man beginnt mit der Darlegung, wie in β), γ) und δ) geschehen, dass die Gasmolecul \ddot{u} le als elastisch angesehen werden k \ddot{o} nnen, und dass die in einem Prisma befindlichen Gasmolecul \ddot{u} le gewissermassen in drei senkrecht gegen die W \ddot{a} nde gerichteten „Fl \ddot{u} ssigkeitsstrahlen“ (mit gleicher Geschwindigkeit parallel neben- und hintereinander laufend) sich bewegten. Alsdann berechnet man den Druck auf die W \ddot{a} nde in folgender (u \ddot{b} rigens bekannter) Weise: Haben die senkrecht gegen A , also parallel der Kante a sich bewegenden Molecul \ddot{u} le die Geschwindigkeit x , so prallen sie in der Secunde $x/2a$ mal gegen A an, denn jedes Molecul \ddot{u} l muss, wenn es eben gegen A gestossen ist, den Weg nach A' und zur \ddot{u} ck nach A (also den Weg $2a$) machen, um zum zweiten mal mit A zum Stosse zu gelangen. Die Gegenwirkung der Wand verwandelt jeden Stoss in den entgegengesetzten, sie gibt jedem Molecul \ddot{u} l die Geschwindigkeit $2x$, indem sie die Geschwindigkeit x des Molecul \ddot{u} ls nicht blos vernichtet, sondern ihm auch eine entgegengesetzte Geschwindigkeit x mittheilt. Es wird also der Masse nm in der Secunde $x/2a$ mal die Geschwindigkeit $2x$ ertheilt, und dies ist ebenso gut, als ob die Masse $nm x/2a$ innerhalb einer Secunde auf die Geschwindigkeit $2x$ gebracht w \ddot{u} rde. Es ist deshalb der secundliche Zeiteffect der Gegenwirkung der Wand, also die Gegenwirkung selbst (welche der Wirkung, d. i. dem Druck auf A gleich ist):

$$D_A \cdot 1 = D_A = nm \frac{x}{2a} \cdot 2x = \frac{nm x^2}{a}.$$

Hieraus ergibt sich f \ddot{u} r den specifischen Druck auf A :

$$p = \frac{nm u^2}{a \cdot b \cdot c} = \frac{nm x^2}{v}$$

woraus:

$$P = nm x^2 \quad \text{u. s. w.}$$

Wir schliessen hieran noch einen elementaren Beweis des Satzes u \ddot{b} er das Verh \ddot{a} ltniss der fortschreitenden zur Gesamt-Bewegung der Gasmolecul \ddot{u} le.

In Naumann's „Lehr- und Handbuch der Thermochemie“ wird p. 57 die Bemerkung gemacht: „Das Verh \ddot{a} lt-

niss zwischen der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle zur gesammten in einem Gase enthaltenen lebendigen Kraft ist¹⁾ — unter Anwendung höherer Mathematik, weshalb auf die betreffende Entwicklung hier nur verwiesen wird — ausgedrückt durch die Gleichung $K/H = \frac{2}{3}(\gamma' - \gamma)/\gamma$.“

Es ist aber keineswegs schwer, den Satz auch mit niederer Mathematik zu erweisen.

Bedeutet p die Kraft, welche die in der Kubikeinheit des Volumens enthaltenen Molecüle so beschleunigen könnte, dass diese denselben Druck auf die Wand ausübten, wie die mit der Geschwindigkeit u sich bewegenden Molecüle, und P die Kraft, welche die in einem beliebigen Volumen v enthaltenen Molecüle in gleicher Weise in Bewegung setzen könnte, so ist (s. 4):

$$pv = P = \frac{1}{2} m n u^2,$$

wo n die Zahl der im Gesamtvolumen enthaltenen Molecüle bedeutet.

Wir denken uns nun eine Gasmasse in einem Cylinder eingeschlossen, in welchem sich ein beweglicher Kolben befindet, auf dem der specifische Druck p lastet. Wird das Gas erwärmt, und dehnt sich dasselbe bei einer gewissen Temperaturerhöhung um Δv aus, so ist die geleistete äussere Arbeit:

$$p \cdot \Delta v,$$

denn die Arbeit ist gleich dem Product aus dem specifischen Druck p , dem Querschnitt a des Cylinders und dem Weg x des Kolbens; nun ist aber $a \cdot x = \Delta v$. Beginnt die Erwärmung mit dem absoluten Nullpunkt der Temperatur, wo das Volumen des Gases als gleich Null anzunehmen ist, und setzt sie sich fort bis T^0 , wo das Volumen v sein mag, so ist die geleistete äussere Arbeit:

$$pv.$$

Die specifischen Wärmen der Gase bei constantem Druck und bei constantem Volumen, c_p und c_v , bedeuten bekanntlich die Anzahlen der Calorien, welche nöthig sind, um 1 kg Gas um 1° C. (oder was einerlei ist, um 1° der absoluten Scala) zu erhitzen, dass eine mal, wenn das Gas sich bei constan-

1) R. Clausius, Pogg. Ann. 100. p. 377. 1857.

tem Druck ausdehnen, das andere mal, wenn es, in einem Gefässe eingeschlossen, sein Volumen nicht verändern kann.

Die gesammte innere und äussere Arbeit, welche bei einer Temperaturerhöhung eines Kilogrammes Gas von 0° bis 1° C. geleistet wird, ist gleich $424 c_p$ und die innere Arbeit $424 c_v$; also ist die äussere Arbeit gleich $424(c_p - c_v)$. In Betreff der inneren Arbeit bemerken wir noch, dass sie bekanntlich einestheils in der Vergrösserung der fortschreitenden Bewegung der Molecüle, d. h. in der Erhöhung der Temperatur, und anderentheils in der Vergrösserung der rotirenden Bewegung der Molecüle und der vibrirenden der die Molecüle zusammensetzenden Atome besteht.

Nun ist:

$$(1) \quad pv = \frac{1}{2} m n u^2,$$

wo u die Geschwindigkeit der fortschreitenden Bewegung der Molecüle bedeutet.

Aus (1) folgt:

$$(2) \quad \frac{3}{2} pv = \frac{1}{2} m n u^2.$$

Die rechte Seite der Gleichung (2) gibt die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle, die Temperatur an, die linke das Anderthalbfache der durch die Erwärmung geleisteten äusseren Arbeit.

Die der Temperaturerhöhung, vom absoluten Nullpunkt bis T° gerechnet, entsprechende innere Arbeit beträgt, weil $pv = 424(c_p - c_v) \cdot T$:

$$424 \cdot \frac{3}{2} (c_p - c_v) \cdot T$$

und die gesammte innere Arbeit:

$$424 \cdot c_v \cdot T.$$

Das Verhältniss zwischen der der Temperaturerhöhung entsprechenden inneren Arbeit und der gesammten inneren ist also:

$$\frac{424 \cdot \frac{3}{2} (c_p - c_v) \cdot T}{424 \cdot c_v \cdot T} = \frac{3}{2} \left(\frac{c_p}{c_v} - 1 \right) = \frac{3}{2} (1,41 - 1) = 0,615.$$

Es ist demnach die Energie der fortschreitenden Bewegung der Molecüle nur etwa $\frac{3}{5}$ von der gesammten inneren Energie; $\frac{2}{5}$ kommen auf die Energie der rotirenden Bewegung der Molecüle und der vibrirenden der die Molecüle zusammensetzenden Atome.