Zur Berechnung der Volumkorrektion in der Zustandsgleichung von Van der Waals

von

P. Ehrenfest.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1903.)

Im zweiten Band der Gastheorie von Boltzmann werden in den §§ 51 bis 58 nebeneinander die von H. A. Lorentz gegebene und die Boltzmann'sche Berechnungsweise der Volumkorrektion entwickelt.

Beide Methoden führen zum selben Endresultat. Die Wurzel dieser Übereinstimmung wird dadurch verschleiert, daß Lorentz vom Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz ausgeht, Boltzmann aber von seinem Satz über die Konfigurationswahrscheinlichkeit.[1] Dieser erscheint insofern als neue, logisch unabhängige Hypothese, als zwar der Nachweis erbracht wird, daß er ebenso wie das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz für das Bestehen des Wärmegleichgewichtes hinreichend ist, nicht aber der Nachweis, daß er ebenso wie das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz im Falle des Wärmegleichgewichtes auch der einzig mögliche ist.[2]

Es liegt nahe, behufs Diskussion der erwähnten Übereinstimmung zu versuchen, ob man die von Boltzmann auf Grund des Satzes über die Konfigurationswahrscheinlichkeit gefundene Zahl der Molekülpaare, deren Zentraldistanz in einem bestimmten Augenblicke zwischen r und $r+dr$ liegt, auch aus dem Maxwell'schen Gesetz erhalten kann.

---

[1] L. c., S. 150 oben und § 47.

[2] L. c., VII. Abschnitt, besonders § 84.

Dies gelingt auf dem im folgenden eingeschlagenen Wege.

In einem Gefäße vom Volumen V seien n Moleküle vom Durchmesser σ in Wärmebewegung begriffen. Wir betrachten zunächst alle Stöße, die in der Zeiteinheit so stattfinden, daß im Augenblick des Stoßbeginnes die in Richtung der Zentrilinie fallende Komponente der Relativgeschwindigkeit zwischen γ und $\gamma + d\gamma$ liegt. Wir nennen diese Stöße kurz die $d\gamma$-Stöße. Ihre Anzahl werde bezeichnet mit

$$P d\gamma.$$

Jeder dieser Stöße besteht aus der Phase der Annäherung und der der Trennung. Sowohl im Verlaufe der einen als im Verlaufe der anderen Phase verweilen die beiden Molekülzentren je die Zeit

$$dt = \frac{dr}{\sqrt{\gamma^2 - \frac{4}{m} R}} \tag{A}$$

in einer Distanz voneinander, die zwischen r und $r + dr$ liegt. In dieser Gleichung, die wir im Anhang ableiten werden, bedeutet

$$R = \int_r^\infty f(r)\, dr$$

die potentielle Energie der Repulsionskräfte für ein Molekülpaar mit der Zentraldistanz r, wenn $f(r)$ die Größe der Repulsionskraft angibt.

In einem bestimmten Augenblicke trifft man also durchschnittlich

$$P d\gamma . 2\, dt = \frac{2\, dr}{\sqrt{\gamma^2 - \frac{4}{m} R}} P d\gamma$$

Molekülpaare in einer Zentraldistanz zwischen r und dr an, die diese Konfiguration einem $d\gamma$-Stoße verdanken. Hiebei ist vorausgesetzt, daß

$$\gamma^2 \geqq \frac{4}{m} R,$$

denn nur dann wird diese Konfiguration überhaupt durch einen $d\gamma$-Stoß erreicht und hat Gleichung *A)* eine Bedeutung.

Die Summation über alle $d\gamma$-Stöße, die überhaupt die Konfiguration erreichen, liefert in

$$\Pi dr = 2dr \int_{\gamma=\sqrt{\frac{4}{m}R}}^{\gamma=\infty} \frac{Pd\gamma}{\sqrt{\gamma^2 - \frac{4}{m}R}} \qquad B)$$

die von uns gesuchte Anzahl von Molekülpaaren, deren Zentraldistanz zwischen r und $r+dr$ liegt.

Zunächst müssen wir also $Pd\gamma$, die Zahl der pro Zeiteinheit stattfindenden $d\gamma$-Stöße, berechnen.

Die Zahl der Molekülpaare, die in der Zeiteinheit so zusammenstoßen, daß vor dem Stoße die absolute Geschwindigkeit des einen Moleküls zwischen c und $c+dc$, die des anderen zwischen c' und $c'+dc'$, der Winkel dieser beiden Geschwindigkeiten zwischen ε und $\varepsilon+d\varepsilon$ und endlich der Winkel der vom zweiten zum ersten Molekül gezogenen Zentrilinie mit der Relativgeschwindigkeit des zweiten gegen das erste Molekül zwischen ϑ und $\vartheta+d\vartheta$ liegt, ist:[1]

$$p = \frac{2\pi\sigma^2}{V} \beta n^2 \sin\vartheta \cos\vartheta g \varphi(c) \varphi(c') \frac{\sin\varepsilon d\varepsilon}{2} dc dc' d\vartheta. \qquad 1)$$

In dieser Formel bedeutet:

$$n\varphi(c)dc = 4n \sqrt{\frac{h^3m^3}{\pi}} e^{-hmc^2} dc$$

die Zahl der Moleküle, deren absolute Geschwindigkeit zwischen c und $c+dc$ liegt.

$$g = \sqrt{c^2+c'^2-2cc'\cos\varepsilon}$$

ist die Relativgeschwindigkeit des zweiten Moleküls gegen das erste; schließlich ist

$$\beta = 1 + \frac{\varsigma\pi n\sigma^3}{12V} = 1 + \frac{\varsigma b}{8v}$$

---

[1] L. c., II, S. 162, Gl. 168.

der von der Ausdehnung der Moleküle herrührende Korrektionsfaktor, der weiter entwickelt die Form besäße:

$$\beta = 1 + a_1 \frac{b}{v} + a_2 \frac{b^2}{v^2} + a_3 \frac{b^3}{v^3} + \ldots$$

Setzen wir zur Abkürzung

$$\frac{2\pi\sigma^2}{V} \beta 16 n^2 \frac{h^3 m^3}{\pi} \frac{1}{2} = A, \qquad 2)$$

so ist:

$$p = A \sin\vartheta \cos\vartheta \sin\varepsilon\, g\, c^2 c'^2 e^{-hm(c^2+c'^2)} d\vartheta\, dc\, dc'\, d\varepsilon. \qquad 3)$$

γ sei die in Richtung der Zentrilinie fallende Komponente der Relativgeschwindigkeit des zweiten Moleküls gegen das erste im Augenblicke des Stoßbeginnes. Es ist dann:

$$\gamma = g \cos\vartheta = \cos\vartheta \sqrt{c^2 + c'^2 - 2cc' \cos\varepsilon} \qquad 4)$$

und somit:

$$\cos\varepsilon = \frac{c^2 + c'^2 - \dfrac{\gamma^2}{\cos^2\vartheta}}{2cc'}. \qquad 5)$$

Verfügen wir nun über das in 3) enthaltene Differential $d\varepsilon$ durch die Bestimmung:

$$-\sin\varepsilon\, d\varepsilon = -\frac{\gamma}{cc' \cos^2\vartheta} d\gamma, \qquad 6)$$

so ist:

$$p' = -A \sin\vartheta \cos\vartheta\, g\, c^2 c'^2 e^{-hm(c^2+c'^2)} d\vartheta\, dc\, dc' \frac{\gamma\, d\gamma}{cc' \cos^2\vartheta} \qquad 7)$$

oder nach Reduktion unter Berücksichtigung von 4)

$$p' = -A\gamma^2 d\gamma \frac{\sin\vartheta\, d\vartheta}{\cos^2\vartheta} cc' e^{-hm(c^2+c'^2)} dc\, dc' \qquad 8)$$

die Anzahl derjenigen Stöße, für die c, c' und ϑ durch die früher aufgestellten Grenzen charakterisiert werden, während $d\varepsilon$ indirekt durch die Forderung determiniert wird, daß die in Richtung der Zentrilinie fallende Komponente der Relativgeschwindigkeit zwischen γ und $\gamma + d\gamma$ liegt.

Um die Gesamtheit aller in der Zeiteinheit stattfindenden Stöße zu erhalten, für die ohne sonstige Einschränkung diese Komponente der Relativgeschwindigkeit zwischen γ und $\gamma+d\gamma$ liegt, also die Gesamtzahl der $d\gamma$-Stöße, müssen wir p' über alle Wertekombinationen von c, c' und ϑ summieren, die überhaupt einen $d\gamma$-Stoß aufzuliefern imstande sind.

Zur Abkürzung sei:

$$\cos\vartheta = x. \tag{9}$$

Somit:

$$p' = A\gamma^2 d\gamma \frac{dx}{x^2} c c' e^{-hm(c^2+c'^2)} dc\, dc'. \tag{10}$$

Faßt man c, c' und x als rechtwinklige Koordinaten eines Abbildungsraumes auf, so kommt für die Summation wegen der Bedeutung der Größen c, c' und ϑ nur das durch:

$$\left.\begin{array}{l} 0 \leqq c < \infty \\ 0 \leqq c' < \infty \end{array}\right\} \tag{11}$$

und

$$0 \leqq x \leqq +1 \tag{12}$$

charakterisierte Gebiet in Betracht, denn c und c' sind wesentlich positiv und ϑ muß, damit die beiden Moleküle überhaupt zum Stoße gelangen, ein spitzer Winkel sein.

Nach Gleichung 5) sind aber bei vorgegebenem Werte von γ die Wertekombinationen c, c', x auch noch an die Bedingung:

$$-1 \leqq \frac{c^2 + c'^2 - \dfrac{\gamma^2}{x^2}}{2cc'} \leqq +1 \tag{13}$$

gebunden, da:

$$0 < \varepsilon < \pi.$$

Behufs geometrischer Diskussion dieser Bedingungen geben wir für den Augenblick auch noch dem x einen bestimmten, zwischen 0 und $+1$ gelegenen Wert und sehen zu, welche Wertekombinationen c, c' in der durch jenes x charakterisierten Horizontalebene des Abbildungsraumes für die Summation zulässig sind.

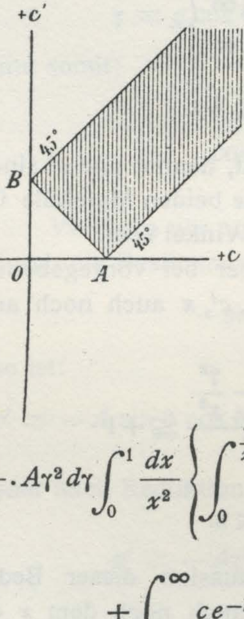
Gleichung 11) beschränkt die Summation auf den Quadranten $(+c, +c')$, Gleichung 13) verlangt:

$$\left.\begin{aligned} c^2+c'^2+2cc' &\geqq \frac{\gamma^2}{x^2} \\ c^2+c'^2-2cc' &\leqq \frac{\gamma^2}{x^2} \end{aligned}\right\}$$

also:

$$\left.\begin{aligned} |c'+c| &\geqq \frac{\gamma}{x} \\ |c'-c| &\leqq \frac{\gamma}{x} \end{aligned}\right\} \qquad 14)$$

Die geometrische Interpretation von 11) und 14) zeigt, daß in der in der Höhe x gelegten Horizontalebene allein der in nebenstehender Figur schraffierte, bis ins Unendliche reichende Parallelstreifen in Betracht kommt. Hiebei ist in der Figur:



$$OA = OB = \frac{\gamma}{x}$$

Bezeichnen wir wieder die Gesamtzahl aller in der Zeiteinheit stattfindenden $d\gamma$-Stöße mit $P.d\gamma$, so ist

$$Pd\gamma = \frac{1}{2}.A\gamma^2 d\gamma \int_0^1 \frac{dx}{x^2} \left\{ \int_0^{\frac{\gamma}{x}} c\, e^{-hmc^2} dc \int_{\frac{\gamma}{x}-c}^{\frac{\gamma}{x}+c} c' e^{-hmc'^2} dc' + \right.$$

$$\left. + \int_{\frac{\gamma}{x}}^{\infty} c\, e^{-hmc^2} dc \int_{c-\frac{\gamma}{x}}^{c+\frac{\gamma}{x}} c' e^{-hmc'^2} dc' \right\}. \qquad 15)$$

Die Division durch 2 ist vorzunehmen, weil durch die Integrationen jeder Stoß zweimal gezählt wird. Die angezeigten

Integrationen lassen sich in geschlossener Form ausführen und liefern:

$$P d\gamma = \frac{A\sqrt{\pi}}{8\sqrt{2}\,(hm)^{5/2}}\,\gamma\, d\gamma\, e^{-\frac{hm\gamma^2}{2}}.$$

Setzt man schließlich noch aus 2) den Wert von A ein, so ergibt sich:

$$P d\gamma = \frac{n^2\sigma^2\beta}{V}\sqrt{2\pi hm}\,\gamma\, d\gamma\, e^{-\frac{hm\gamma^2}{2}} \qquad 16)$$

als die gesuchte Gesamtzahl aller in der Zeiteinheit stattfindenden $d\gamma$-Stöße.

Dieses Resultat, in die Gleichung $B)$ eingeführt, liefert:

$$\Pi\, dr = \frac{2\pi n^2\sigma^2\beta\, dr}{V}\, e^{-2h\int_r^\infty f(r)\,dr}$$

und dieses Resultat ist identisch mit der l. c. S. 150 angegebenen Gleichung 153; denn die daselbst auftretende Größe r wird auch dort, soweit sie nicht als Differentiale oder im Exponenten erscheint, durch σ ersetzt, da das rapide Anwachsen der Repulsionskraft nur solche Werte von r zuläßt, die um weniges kleiner sind als σ (siehe auch Anhang).

Ersetzt man so die elegante, aber in gewissem Sinne hypothetische Aufstellung der Konfigurationswahrscheinlichkeit durch ihre Herleitung vermittels einer längeren Rechnung aus dem Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetze, so erbringt man:

1. den Nachweis, daß jener Satz über die Konfigurationswahrscheinlichkeit in dem hier verwendeten Umfange für das Wärmegleichgewicht nicht nur hinreichend, sondern auch notwendig ist; denn für das zugrunde gelegte Maxwell'sche Gesetz wird dieser Nachweis durch das H-Theorem geliefert (l. c. § 84);

2. lehrt eine Nebeneinanderstellung der von H. A. Lorentz und der hier ausgeführten Integrationen, daß die Wurzel der Übereinstimmung zwischen den Methoden von Lorentz und

Boltzmann darin zu suchen ist, daß bei der hier gegebenen expliziten Darstellung der im Konfigurationssatz implicite enthaltenen Integrationen die beiden Methoden nur mehr in der Reihenfolge der Integrationen unterschieden sind. Gerade darauf, daß der Konfigurationssatz eine Reihe von Integrationen erspart, beruht die Kürze der auf ihn aufgebauten Berechnung der Volumkorrektion.

Die Diskussion obiger Übereinstimmung dürfte durch die Differenzen zwischen den von Van der Waals und den von Boltzmann erhaltenen Resultaten gerechtfertigt erscheinen.

Anhang.

Es erübrigt nur noch, die Gleichung *A)* des Textes abzuleiten. Wir fassen die beim Zusammenstoß tätige Repulsionskraft als eine Funktion der Zentraldistanz auf, die für $r > \sigma$ unmerklich ist, hingegen für $r < \sigma$ so rapid wächst, daß selbst die günstigsten Stöße höchstens bis zur Annäherung $\sigma - \varepsilon$ führen, wo ε klein gegen σ ist.

$f(r)$ sei die Größe der Repulsionskraft und:

$$R = \int_r^\infty f(r)\, dr.$$

Man gelangt leicht zur Gleichung der lebendigen Kraft:

$$\frac{m}{4}\left[\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + r^2\left(\frac{d\omega}{dt}\right)^2\right] = \frac{m}{4} g^2 - R$$

und dem Flächensatze:

$$r^2 \frac{d\omega}{dt} = \gamma' \sigma$$

Hierin ist g die Relativgeschwindigkeit, γ' die Komponente von g normal zur Zentrilinie im Augenblicke des Stoßbeginnes, $\frac{d\omega}{dt}$ die Winkelgeschwindigkeit des vom zweiten zum ersten Molekül gezogenen Radiusvektors. Die Elimination von $\frac{d\omega}{dt}$ führt auf:

$$dt = \frac{dr}{\sqrt{g^2 - \gamma'^2 \frac{\sigma^2}{r^2} - \frac{4}{m} R}}.$$

Nach unseren Annahmen über die Repulsionskraft dürfen wir $\sigma^2 = r^2$ setzen; dann aber ergibt sich wegen:

$$g^2 = \gamma^2 + \gamma'^2$$

die Gleichung *A)* des Textes:

$$dt = \frac{dr}{\sqrt{\gamma^2 - \frac{4}{m} R}}.$$

Aus der k. k. Hof- und Staatsdruckerei in Wien.