

Ausser den beiden Verbindungen, die Wärme entwickeln, kämen also auch drei Trennungen vor, die Wärme verbrauchen, und wir beobachten nur die Differenz.

Es ist weiter die wichtige Thatsache gefunden worden, dass, wenn verschiedene Verbindungen sich bilden können, z. B. beim Zusammenbringen mehrerer Substanzen, stets die entstehen, welche mit der grössten Wärmeentwicklung verbunden sind.

D. Mechanische Wärmetheorie und kinetische Gastheorie.

§ 156. Wir sind bei den bisher besprochenen Erscheinungen aus dem Gebiet der Wärme nicht auf das wirkliche Wesen der Wärme eingegangen, sondern haben die Wärme als einen seiner Menge nach unveränderlichen Stoff behandelt, welcher eventuell „latent“ werden kann, aber bei Umkehrung des Prozesses immer wieder erscheint.

Es gibt indessen zahlreiche andere Erscheinungen, bei denen das nicht geht und welche uns das wirkliche Wesen der Wärme erkennen lassen.

Als ein Grundprinzip haben wir gefunden, dass Energie nicht verloren gehen kann, sondern nur in andere Form verwandelt wird. Wenn aber ein schwerer Körper auf eine Unterlage fällt, wenn wir mit einem Hammer aufschlagen, wenn durch Reibung Geschwindigkeit verloren geht, so sind das alles Fälle, in welchen scheinbar Arbeit verloren geht, indem die kinetische Energie der Massen verringert wird, ohne dass dafür potentielle Energie auftritt. Aber dieser Verlust ist nur scheinbar; sehen wir genauer zu, so findet sich, dass in allen diesen Fällen die Körper sich erhitzen. Graf Rumford hat zuerst Versuche angestellt, welche bewiesen, dass man durch mechanische Arbeit beliebige Mengen Wärme erzeugen könne, indem er durch stumpfe Bohrer Metallmassen ausbohren liess. Aus diesen Versuchen folgte unmittelbar, dass Wärme kein Stoff sein könne, denn ein solcher lässt sich weder schaffen noch vernichten. Daher wurde der Rumfordsche Versuch viel bestritten, es wurde auch wohl angenommen, die spezifische Wärme des Metallpulvers sei kleiner als die des festen Metalls, und bei der Verwandlung in Pulver werde sozusagen die Wärme aus dem Metall herausgedrückt. Als nun aber andere Versuche zeigten, dass zwei Eisstücke in einem Raum von weniger als 0° an einander ge-

rieben schmelzen, war diese Erklärung unhaltbar, denn die spezifische Wärme des Wassers ist doppelt so gross, als die des Eises.

Wir sind so zu dem Schlusse gezwungen, dass die Wärme kein Stoff sei, sondern eine Form der Energie; man hat daher angenommen, die Molekeln der Körper seien in fortwährender Bewegung und die lebendige Kraft der Molekularbewegung sei die Wärme. Dass wir von einer solchen Bewegung nichts sehen, ist kein stichhaltiger Einwand, denn alle Annahmen und Schlüsse führen zu so kleinen Dimensionen der Molekeln — etwa 1 milliontel *mm* Durchmesser —, dass wir sie nicht sehen können.

Wenn Wärme Energie ist, so muss, wie zuerst R. Mayer 1842 ausgesprochen hat, durch eine bestimmte Arbeit eine ganz bestimmte Wärmemenge entwickelt werden, es wird eine Anzahl Kilogrammometer zu leisten sein, um 1 Kalorie zu erzeugen. Die experimentelle Bestimmung dieser Zahl, des mechanischen Wärmeäquivalentes, ist James Prescott Joule durch zahlreiche, ausgezeichnete Untersuchungen gelungen. Er verfuhr meist so, dass er fallende Gewichte eine bekannte Arbeit leisten liess, welche ganz auf Hervorbringung von Reibung in Flüssigkeiten oder zwischen festen Körpern verwandt, d. h. in Wärme verwandelt wurde, die nun kalorimetrisch bestimmt wurde. Joule fand für das mechanische Wärmeäquivalent: $E = 424$ Kilogrammometer, d. h. zur Erzeugung einer grossen Kalorie sind 424 Kilogrammometer nötig, oder 1 Kalorie repräsentiert so viel Energie, wie nötig ist, um 1 *kg* 424 *m* hoch zu heben. Der reziproke Wert, $\frac{1}{424}$, welcher angibt, wie viel Kalorien 1 Kilogrammometer hervorbringt, wird das kalorische Aequivalent der Arbeit genannt.

§ 157. Bei dieser Auffassung der Wärme, und indem wir die Wärme nach mechanischem Maß messen, d. h. jede Kalorie gleich 424 Kilogrammometer rechnen, bestätigt sich das Prinzip von der Erhaltung der Energie auch bei allen den Erscheinungen, bei denen Wärme in Betracht kommt. Bei Verlust von kinetischer Energie der Massen, z. B. beim Hämmern, tritt kinetische Energie der Molekeln, d. h. Wärme auf, und zwar genau dieselbe Menge.

Wir nehmen also an, die Molekeln aller Körper, der festen, flüssigen und gasförmigen, seien in dauernder Bewegung, deren Geschwindigkeit wächst mit steigender Temperatur.

Wenn wir einem Körper Wärme zuführen, wächst also die kinetische Energie der Molekeln, sie prallen heftiger an einander und aus einander. Wahrscheinlich beruht die scheinbare Abstossungskraft der Molekeln nur in dieser Wirkung der Stösse. Kommen wir zum Schmelzpunkt oder Siedepunkt, so wird der Molekularzusammenhang erheblich gelockert, die Molekeln werden getrennt gegen ihre Anziehungskraft. Dazu wird Arbeit verbraucht, denn die getrennten Molekeln besitzen mehr potentielle Energie, und diese Arbeit wird von der Wärme geleistet, die „latent“ wird. In Wahrheit ist also die latente Wärme gar nicht mehr als Wärme, als kinetische Energie, vorhanden, sondern in die gleichwertige Menge potentieller Energie verwandelt. Dasselbe ist der Fall bei der Dissociation. Wenn umgekehrt eine chemische Verbindung hergestellt wird, oder Kondensation, Krystallisation oder Gefrieren eintritt, so verwandelt sich die potentielle Energie wieder in kinetische, in Wärme.

Wenn wir irgend eine Masse auf kleineres Volumen bringen, die Molekeln nähern, so nimmt die potentielle Energie ab, dafür muss kinetische auftreten. Daher haben wir bei Kompression Erwärmung, bei Dilatation Abkühlung.

Damit sind die Hauptwirkungen der Wärme nach den Anschauungen der mechanischen Wärmetheorie flüchtig skizziert.

§ 158. Es sei hier noch eine interessante Anwendung der Jouleschen Zahl erwähnt. Die Sonne sendet seit Millionen Jahren enorme Mengen von Wärme aus; die Wärme ist so gross, wie sie durch das jährliche Verbrennen einer Kohlschicht von 17 Meilen Dicke auf der ganzen Sonnenoberfläche erzeugt werden würde. Dieser Wärmeverlust muss nun irgendwie ersetzt werden, wenn sich die Sonne nicht in bemerkbarer Weise abkühlen soll. Thomson nahm an, es fielen in die Sonne bedeutende Mengen von Meteoren; deren lebendige Kraft wird dabei vernichtet und dafür Wärme erzeugt. Er berechnete, dass, wenn die Erde plötzlich in die Sonne hineinfiele, die durch den Stoss entwickelte Wärme für 95 Jahre den Wärmeverlust decken könnte, während ein Hineinfallen des Jupiter sogar für 32000 Jahre genügen würde.

v. Helmholtz hat eine andere, wahrscheinlichere Hypothese aufgestellt: bei Abkühlung muss sich die Sonnenkugel zusammenziehen; diese Zusammenziehung, die Annäherung der Molekeln, macht aber Wärme frei. v. Helmholtz berechnet, dass die Ver-

kleinerung des Durchmessers um $\frac{1}{10000}$ so viel Wärme entwickelt, wie für 2000 Jahre nötig ist, und eine Zusammenziehung der Sonne bis zur Dichte der Erde würde für 17 Millionen Jahre den Wärmeverlust ersetzen.

§ 159. Die Auffassung der Wärme als lebendige Kraft der Molekularbewegung gestattet die Wärmeerscheinungen auf die gleiche Stufe wie die mechanischen Vorgänge zu stellen und der Rechnung zu unterwerfen; so ist namentlich durch Clausius¹⁾ die mechanische Wärmetheorie ausgebildet worden, welche sich ungemein fruchtbringend erwiesen hat. Die ganze Theorie beruht im wesentlichen auf zwei Sätzen; der erste Hauptsatz sagt aus, dass Wärme und Arbeit sich ersetzen können, dass also — wenn man den Satz von der Erhaltung der Energie zu Hilfe nimmt — eine zugeführte Wärmemenge sich wiederfindet, teils in der Zunahme des Wärmeinhalts des Körpers, teils in geleisteter äusserer Arbeit.

Während der erste Hauptsatz lehrt, dass jede Kalorie gleich 424 Kilogrammometer ist, zeigt der zweite Hauptsatz — der hier nicht ausführlicher erörtert werden kann —, dass doch nicht immer jede Kalorie auch wirklich in Arbeit verwandelt werden kann. Sadi Carnot (1824) verglich die Arbeitsleistung durch Wärme mit der durch Wasser. Letzteres kann Arbeit nur leisten, indem es von einem höheren Niveau auf ein niedrigeres herabsinkt. Bei Dampfmaschinen haben wir zuerst die Wärme bei der hohen Temperatur des Dampfkessels, am Schluss bei der niedrigen des Kondensators, und Carnot meinte daher, durch dieses Herabsinken der Wärme von hoher Temperatur zu niedriger werde Arbeit geleistet, ohne dass Wärme verbraucht werde, die er für einen Stoff hielt. Clausius führte dann aber aus, dass, während ein Teil der Wärme zu Arbeit verbraucht werde, wirklich gleichzeitig immer ein anderer Teil zu niedriger Temperatur herabsinken müsse. Er sprach diesen Satz umgekehrt aus: Wärme kann ohne Arbeitsverbrauch nicht von einem kühleren zu einem wärmeren Körper übergehen.

Der zweite Hauptsatz ergibt das Verhältnis der Wärmemengen, die bei einem solchen Prozess in Arbeit verwandelt werden, resp. herabsinken.

¹⁾ Clausius, Die mechanische Wärmetheorie, 3 Bände, Braunschweig, Vieweg. — Zeuner, Technische Thermodynamik, Leipzig 1887.
Kayser, Physik. 3. Aufl.

Es ergibt sich daraus, dass eine Kalorie zwar immer gleich 424 Kilogramm-meter ist, aber in diese nur verwandelt werden kann, wenn sie sich in einem Körper befindet, der heisser ist, als seine Umgebung. Wärme von niedriger Temperatur können wir nicht in Arbeit verwandeln. Da nun bei allen wirklichen Vorgängen Wärme von hoher Temperatur durch Leitung und Strahlung in Wärme von niedriger Temperatur verwandelt wird, also für Umsetzung in Arbeit verloren geht, so wächst im Weltall die nicht mehr in Arbeit umsetzbare Wärme, sie strebt einem Maximum zu. Wenn dies erreicht ist, wenn keine Arbeit, keine Bewegung mehr existiert, herrscht absoluter Tod.

§ 160. Ein Resultat der mechanischen Wärmetheorie haben wir schon erwähnt (§ 129): den Einfluss des Druckes auf den Schmelzpunkt. Hier sei noch ein zweites Resultat angeführt: Es ist schon mehrfach erwähnt, dass, wenn wir einen Körper komprimieren, derselbe sich erwärmt. Ist der komprimierte Körper ein Gas, so wächst daher dessen Druck nicht nur durch die Volumabnahme, sondern auch durch die Temperatursteigerung. Das Mariottesche Gesetz, dass der Druck umgekehrt proportional dem Volumen ist: $\frac{p_1}{p} = \frac{v}{v_1}$, sieht von der Temperaturänderung ab, es gilt nur für konstante Temperatur, für einen isothermen Prozess, bei welchem die Kompression oder Ausdehnung so langsam vor sich geht, dass die entstehende Erwärmung oder Abkühlung sich nach aussen ausgleichen kann. Es sind aber solche Vorgänge gar nicht selten, wo die Ausgleichung nicht stattfinden kann, entweder weil das Gas in eine die Wärme schlecht leitende Hülle eingeschlossen ist, oder häufiger, weil die Aenderung zu schnell vor sich geht. Man nennt solche Aenderungen adiabatische oder isentropische. Die mechanische Wärmetheorie lehrt, dass für solche Aenderungen die Gleichung gilt: $\frac{p_1}{p} = \left(\frac{v}{v_1}\right)^k$, wo k das Verhältnis der spezifischen Wärmen bedeutet. Daraus kann man durch die Gleichung $p v = R T$ erhalten: $\frac{T_1}{T} = \left(\frac{v}{v_1}\right)^{k-1}$. Diese Gleichung gestattet die Temperaturerhöhung zu berechnen, welche einer bestimmten schnellen Volumänderung entspricht. Nehmen wir z. B. ein Volum v von Luft bei $t^\circ = 0^\circ \text{C.}$, d. h. $T = 273^\circ$, und komprimieren es bis $v_1 = \frac{1}{2} v$,

$\frac{1}{4} v, \frac{1}{10} v$, so berechnet sich, da für Luft $k = 1,41$ ist, die entstehende Temperatur zu $T_1 = 363, 482, 702$ oder $t_1 = 90^\circ \text{C.}, 209^\circ \text{C.}, 429^\circ \text{C.}$, d. h. also: Luft von 0° auf $\frac{1}{10}$ komprimiert erhitzt sich auf 429°C.

Das wird z. B. beim pneumatischen Feuerzeug benutzt: es besteht aus einer unten verschlossenen Röhre, in welcher durch einen dicht schliessenden Stempel Luft komprimiert werden kann. Dieselbe erhitzt sich dabei so stark, dass ein an der unteren Stempelfläche befestigtes Stück Feuerschwamm oder Schiessbaumwolle sich entzündet.

Andererseits wird die Abkühlung bei Ausdehnung zu Maschinen für Kälteerzeugung benutzt. Man komprimiert die Luft und beseitigt die Kompressionswärme, etwa indem das Kompressionsgefäss in fließendem Wasser steht; lässt man dann die Luft sich wieder rasch ausdehnen, so kühlt sie sich sehr bedeutend ab, weit unter 0° ; durch sie kann man Wasser zum Gefrieren bringen oder Räume kühlen.

Die Kenntnis des mechanischen Wärmeäquivalents gestattet auch c_v , die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, aus c_p zu berechnen.

Wenn wir eine Gasmasse, denken wir 1 kg , einmal bei konstantem Volumen, das andere Mal bei konstantem Druck erwärmen, so muss sich im zweiten Fall das Gas gegen den äusseren Druck ausdehnen und dabei Arbeit leisten, im ersten Fall nicht. Die Differenz der beiden spezifischen Wärmen wird daher das Äquivalent dieser Arbeit sein müssen. Die Arbeit ist leicht auszurechnen, wenn wir uns das Gas etwa in einem cylindrischen Gefäss abgeschlossen denken durch einen gewichtslosen Stempel, auf welchem der Atmosphärendruck ruht. Der Querschnitt des Stempels sei q , der Atmosphärendruck p , so ist qp die auf den Stempel wirkende Kraft. Dehnt sich das Gas vom Volumen v_1 bis v_2 aus bei der Erwärmung um 1° , so werde der Stempel verschoben um h . Dann ist die Arbeit = Kraft \times Verschiebung = hqp . Es ist aber hq gleich der Volumzunahme = $v_2 - v_1$, also die Arbeit $A = p(v_2 - v_1)$. Sie ist äquivalent $c_p - c_v$, d. h. dem mechanischen Wert dieser Wärmemenge gleich, also $A = p(v_2 - v_1) = E(c_p - c_v)$. Weiter ist nach dem Gay-Lussacschen Gesetz $p v_1 = p v_0(1 + \alpha t)$, wenn die Anfangstemperatur der Gasmasse t war, und nach Erwärmung

um 1° : $p v_2 = p v_0 (1 + \alpha [t + 1])$, daher $A = p (v_2 - v_1) = p v_0 \alpha$,
 folglich: $c_p - c_v = \frac{p v_0 \alpha}{E}$.

Für p hat man den Druck der Atmosphäre, für v_0 das Volumen der Gasmasse bei 0° , für α den Ausdehnungskoeffizienten, $\frac{1}{273}$, für E den Wert 424 Kilogramm-meter einzusetzen. Rechnen wir z. B. für Luft $c_p - c_v$ aus: da die Einheiten für E Kilogramm und Meter sind, wollen wir sie auch bei den anderen Grössen beibehalten. p ist dann in Kilogramm der Atmosphärendruck auf 1 *qm*, also $p = 10333$ (§ 101), v_0 das Volumen von 1 *kg* Luft in Kubikmetern, $v_0 = 0,7733$ (§ 96). Daher wird: $p v_0 \alpha = 29,27$ und $c_p - c_v = 0,0690$. Da $c_p = 0,2375$ (§ 150), folgt $c_v = 0,1685$, während das Verhältnis der spezifischen Wärme $k = 1,41$ ergibt: 0,1684.

§ 161. Die mechanische Wärmetheorie braucht keine Kenntnis über die Art der Bewegung der Molekeln; eine solche ist auch unmöglich, solange wir nichts Näheres über das Gesetz wissen, nach welchem die Molekeln sich anziehen. Diese Anziehung ist stark bei den festen und flüssigen Körpern; bei den Gasen dagegen wird durch das Expansionsbestreben nachgewiesen, dass die Anziehung nur sehr klein sein kann. Vernachlässigen wir sie zunächst ganz, so wirken auf die Gasmolekeln (ausser der sehr unbedeutenden Schwere) gar keine Kräfte, dieselben müssen sich dann infolge der Trägheit mit konstanter Geschwindigkeit geradlinig fortbewegen, bis sie irgendwo anstossen. Auf dieser Annahme ist zuerst von Krönig eine mathematische Theorie der Gase, die kinetische Gastheorie¹⁾, begründet worden, welche dann durch Clausius und Maxwell ausgebaut worden ist und zu sehr wichtigen Resultaten geführt hat; es lassen sich alle Erscheinungen der Gase aus dieser einfachen Annahme ableiten. Es soll im folgenden ganz kurz einiges von diesen Ergebnissen mitgeteilt werden.

Befindet sich das Gas in einem geschlossenen Gefäss, so stossen die Molekeln fortwährend gegen die Wände und prallen zurück; die Wirkung der Stösse nehmen wir als den Druck des Gases wahr. Wir können diese Wirkung und damit den Druck folgendermassen berechnen: Ein Gas fülle einen parallelepipedischen

¹⁾ O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase, Breslau.

Raum mit den Kanten α , β , γ , dann ist das Volumen $v = \alpha\beta\gamma$. In der Volumeinheit seien N Molekeln, im Volumen v also $N\alpha\beta\gamma$. Diese sollen sich mit der Geschwindigkeit u nach allen Richtungen bewegen. Wir können dann annehmen, $\frac{1}{3}$ aller Teilchen bewege sich in jeder der drei Koordinatenrichtungen hin und her, also $\frac{1}{3} N\alpha\beta\gamma$ fliege parallel zu α hin und her; diese Teilchen treffen auf die Flächen $\beta\gamma$ und bewirken hier den Druck. Wir fassen eine dieser Flächen ins Auge, denken sie uns als Stempel, den wir festhalten müssen, damit die Stöße der Molekeln ihn nicht heraus-treiben; ein Molekel sei eben angestossen, es prallt zurück, durchläuft den Weg α , stösst an der gegenüberliegenden Wand an, prallt zurück, durchläuft wieder α und stösst zum zweitenmal an der ersten Wand an. Zur Durchlaufung dieses Weges 2α braucht das Molekel bei seiner Geschwindigkeit u die Zeit $t = \frac{2\alpha}{u}$, es stösst

also in der Zeiteinheit $\frac{u}{2\alpha}$ mal gegen die erste Wand. Bei jedem Stoss ändert es die Richtung seiner Geschwindigkeit; nennen wir die des ankommenden Teilchens $+u$, so ist die des zurückprallenden $-u$, die Geschwindigkeit ändert sich also um $2u$, folglich ist der Verlust an Bewegungsmenge beim Stoss $2mu$. Genau dieselbe Bewegungsmenge gewinnt aber die Wand nach dem Satz über die Gleichheit der Wirkung und Gegenwirkung (§ 52). Bei einem Stoss gewinnt also die Wand $2mu$. Da jedes Teilchen in der Sekunde $\frac{u}{2\alpha}$ mal anstösst, gewinnt die Wand von ihm $2mu \cdot \frac{u}{2\alpha} = \frac{mu^2}{\alpha}$.

Da nun $\frac{1}{3} N\alpha\beta\gamma$ in dieser Richtung hin und her fliegen und anstossen, ist also die Wirkung aller Teilchen auf die Wand $\beta\gamma$:

$$\frac{1}{3} N\alpha\beta\gamma \cdot \frac{mu^2}{\alpha} = \frac{1}{3} Nmu^2\beta\gamma.$$

Dies ist der Druck auf die Wand. Bezeichnen wir den Druck auf die Flächeneinheit mit p , so ist der auf die Wandfläche $\beta\gamma$ gleich $p\beta\gamma$, also haben wir

$$p\beta\gamma = \frac{1}{3} Nmu^2\beta\gamma \text{ oder } p = \frac{1}{3} Nmu^2.$$

m ist die Masse jedes Teilchens, N ihre Zahl in der Volumeinheit,

also Nm gleich der ganzen Masse in der Volumeinheit, gleich der Dichte ρ , folglich $p = \frac{1}{3} \rho u^2$.

Diese Gleichung enthält das Mariottesche Gesetz, dass der Druck p proportional der Dichte ρ ist.

Für den Einfluss der Temperatur finden wir folgendes: das Gay-Lussac-Mariottesche Gesetz ist $p v = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$, oder wenn wir für $\frac{1}{v}$ die Dichte ρ setzen: $p = k \rho (1 + \alpha t)$. Durch Vergleich mit $p = \frac{1}{3} \rho u^2$ folgt $k(1 + \alpha t) = \frac{1}{3} u^2$ (1). Wenden wir ferner beide Gleichungen auf $t = 0$ an, nennen für diese Temperatur die Molekulargeschwindigkeit u_0 , so ist $p = k \rho$ und $p = \frac{1}{3} \rho u_0^2$, also $k = \frac{1}{3} u_0^2$ (2). Dividieren wir (1) durch (2), so folgt $\frac{u^2}{u_0^2} = (1 + \alpha t)$ oder $u^2 = u_0^2 (1 + \alpha t)$. Führen wir die absolute Temperatur ein, setzen $\alpha = \frac{1}{273}$, so ist $u^2 = \frac{u_0^2}{273} T$, oder, da $\frac{u_0^2}{273}$ eine Konstante für jedes Gas: $u^2 = C^2 T$, $u = C \sqrt{T}$, d. h. die Molekulargeschwindigkeit ist proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur. Die Gleichung $p = \frac{1}{3} \rho u^2$ gibt daher auch das Gay-Lussacsche Gesetz.

Da die Wärme eines Gases gleich der kinetischen Energie seiner Molekularbewegung ist, also $= \Sigma \frac{1}{2} m u^2$, folgt, dass die Wärme proportional der absoluten Temperatur wächst, dass beim absoluten Nullpunkt die Wärme und die Molekulargeschwindigkeit $= 0$ sind.

Wenn Gase die gleiche Temperatur haben, so bedeutet das also, dass ihre Molekeln die gleiche kinetische Energie besitzen, also gleich starke Stöße gegen die Wand ausführen. Ist auch der Druck gleich, so müssen daher auch gleich viel Stöße gegen die Wand stattfinden, d. h. es müssen gleich viel Molekeln vorhanden sein. Wir haben so die Avogadrosche Regel, dass Gase von gleicher Temperatur und gleichem Druck gleich viel Molekeln besitzen.

Die Gleichung $p = \frac{1}{3} \rho u^2$ gestattet eine höchst interessante Rechnung; da wir nämlich für die Gase für jede Temperatur T

und Druck p die Dichte ρ kennen, so können wir u , die Molekulargeschwindigkeit bei dieser Temperatur, ausrechnen. So findet man z. B. bei 0°C. für H: $1843 \frac{m}{sec}$, O: $461 \frac{m}{sec}$, N: $492 \frac{m}{sec}$, Luft: $485 \frac{m}{sec}$.

In Wahrheit bewegen sich aber nicht alle Molekeln mit der gleichen Geschwindigkeit; was wir berechnet haben, ist nur ein Mittelwert aus allen vorkommenden Geschwindigkeiten, die zwischen 0 und ∞ liegen. Ein von Maxwell mittelst Wahrscheinlichkeitsrechnung gefundener wichtiger Satz gestattet, die Verteilung der Geschwindigkeiten unter die Molekeln zu berechnen; es zeigt sich, dass die grosse Mehrzahl der Molekeln Geschwindigkeiten haben, die dem Mittelwert sehr nahe kommen, nur sehr wenige weichen weit davon ab.

§ 162. Die Molekeln auch der chemischen Elemente sind noch zusammengesetzt aus Atomen. Durch die Zusammenstösse zwischen den Molekeln werden auch die Atome in ihnen erschüttert und erhalten Energie. Clausius zeigt, dass die Atomenergie immer proportional zur Molekularenergie wachsen muss. Nur wenn ein Dampf einatomige Molekeln hätte, wie es die Chemie z. B. für Quecksilber annimmt, würde die besondere Atomenergie gleich 0 sein. Es lässt sich zeigen, dass in dem Fall das Verhältnis der spezifischen Wärme für das Gas gleich $\frac{5}{3}$ werden muss, und zwar auf folgende Weise:

Die Wärme-(Molekular-)Energie der Volumeinheit des Gases ist, wenn ρ die Dichte bedeutet: $K = \frac{1}{2} \rho u^2$, der Druck $p = \frac{1}{3} \rho u^2$, also $K = \frac{3}{2} p$. — Die Gesamtenergie H des Gases, oder die Summe von Molekular- und Atomenergie erhalten wir in der Wärmemenge, welche nötig ist, um die Volumeinheit bei konstantem Volumen von 0° bis T° zu erwärmen, also $H = \rho c_v T$, oder wenn wir die Wärme nach mechanischem Mass messen: $H = E \rho c_v T$, wo E das mechanische Wärmeäquivalent bedeutet. Um damit K zu vergleichen, wollen wir es umformen: Um die Masse ρ von 0° bis auf T° zu erwärmen bei konstantem Druck oder konstantem Volumen, sind verschiedene Wärmemengen nötig: $c_p \rho T$ und $c_v \rho T$. Ihre Differenz

ist gleich der Arbeit, welche im ersten Falle bei der Ausdehnung geleistet wird. (Vgl. § 160.) Sie ist gleich der Volumänderung mal dem Drucke, also wenn das Volumen, wie hier, von 0 bei 0° auf v bei T° wächst, gleich $p v$, oder da bei uns $v = 1$ sein soll, einfach gleich p . Also $E(c_p - c_v) \rho T = p$. Folglich können wir schreiben:

$$K = \frac{3}{2} p = \frac{3}{2} E(c_p - c_v) \rho T \text{ und } \frac{K}{H} = \frac{3}{2} \frac{c_p - c_v}{c_v}.$$

Ist nun das Gas einatomig, so ist die Gesamtenergie H gleich der Molekularenergie K , $\frac{K}{H} = 1 = \frac{3}{2} \frac{c_p - c_v}{c_v}$, also $\frac{c_p}{c_v} - 1 = \frac{2}{3}$,
 $\frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}$.

Für Quecksilberdampf fanden Kundt und Warburg dies Verhältnis in der That $\frac{5}{3}$, der Dampf ist also einatomig. Dasselbe fand sich für Argon und Helium.

§ 163. Die wichtigsten Folgerungen hat die kinetische Gastheorie in Bezug auf Reibung, Diffusion und Wärmeleitung in den Gasen ergeben, welche alle als unmittelbare Folge der Molekularbewegung erscheinen.

Grenzen zwei Gasschichten, 1 und 2, an einander, so werden Molekeln aus 1 auch nach 2 hinüberfahren, teils nach 1 zurückgestossen werden, teils weiter eindringen; ebenso werden Molekeln von 2 nach 1 kommen, kurz, es wird allmählich eine Mischung in der Grenzfläche eintreten, die dann weiter fortschreitet. Bestehen nun die Molekeln aus verschiedener Masse, sind sie chemisch different, so nennen wir diese Mischung Diffusion. — Ist die Gasschicht 1 in Ruhe, d. h. haben die Molekeln nach allen Richtungen die gleiche Wärmegeschwindigkeit u , strömt dagegen die Schicht 2 an 1 entlang, d. h. haben die Molekeln 2 ausser der Geschwindigkeit u alle noch eine Komponente v in der Strömungsrichtung, so wird durch Eintreten der Molekeln 1 ohne diese Komponente in 2 der Mittelwert von v sinken, d. h. die Schicht 2 wird verzögert werden; umgekehrt kommen nach 1 Teilchen mit v , so dass der Mittelwert von v in 1 von 0 an wächst, d. h. die Schicht 1 wird mit fortgerissen. Diese Erscheinung haben wir Reibung genannt. — Haben endlich die Schichten verschiedene Temperatur, d. h. haben

z. B. die Molekeln 1 grössere lebendige Kraft als die Molekeln 2, so wird durch die Mischung der Mittelwert der lebendigen Kraft in 1 sinken, in 2 steigen, d. h. 1 wird kälter werden, 2 wärmer; das nennen wir Wärmeleitung.

Diffusion, Reibung, Wärmeleitung stellen sich also dar als Uebertragung von Masse, Geschwindigkeit, lebendiger Kraft durch die Molekularbewegung; alle drei scheinbar gar nicht verwandten Erscheinungsklassen werden also in ganz gleicher Weise von der Molekulargeschwindigkeit abhängen.

Mit welcher Schnelligkeit die Gase sich mischen, das wird hauptsächlich bedingt durch die Strecke, welche ein Molekel durchlaufen kann, bevor es anstösst; denn je grösser diese Strecke ist, desto weiter wird ein Molekel 1 gleich nach 2 eindringen. Diese Grösse, der Weg zwischen zwei Stössen, heisst freie Weglänge.

Da also von ihr z. B. der Reibungskoeffizient abhängt, kann man aus letzterem die freie Weglänge berechnen, dann auch aus ihr und der Molekulargeschwindigkeit, d. h. dem in einer Sekunde durchlaufenen Weg, die Zahl der Zusammenstösse in der Sekunde.

So findet man für 0° und 760 mm Druck:

	H	O	N
Freie Weglänge	0,0000185 mm	0,0000106 mm	0,0000099 mm
Stosszahl	9480 Mill.	4065 Mill.	4760 Mill.

Andere Betrachtungen haben endlich auch Durchmesser, Volum, Gewicht und Zahl der Molekeln im Kubikcentimeter angenähert berechnen lassen. So ist der Durchmesser des Luftmolekels 0,0000003 mm, sein Gewicht 1 Zehntillionstel mg, und im Kubikcentimeter sind 21 Trillionen enthalten bei 0° und 760 mm Druck.

§ 164. Die Gleichung der kinetischen Gastheorie:

$$p = \frac{1}{3} N m u^2$$

ergab das Mariottesche und Gay-Lussacsche Gesetz. Wir wissen aber, dass beide nur angenähert richtig sind (§ 103 und § 124), folglich werden die Grundlagen der Theorie auch nicht ganz richtig sein, und wir können sie noch verbessern. Wir berücksichtigen

dazu die, wenn auch sehr geringe Anziehung zwischen den Molekeln und ihr Volumen. Wir wollen obige Gleichung auf ein Gasvolumen v anwenden; in demselben befinden sich vN Molekeln, nennen wir diese Zahl n , so ist $vN = n$, $N = \frac{n}{v}$. Setzen wir das in die Gleichung ein, so können wir sie schreiben: $p v = \frac{1}{3} n m u^2$ oder $\frac{1}{2} n m u^2 = \frac{3}{2} p v$. Dies können wir in Worten so interpretieren: links steht die lebende Kraft der vorhandenen n Molekeln; diese Energie findet auf der rechten Seite ihr Aequivalent darin, dass das Volumen v , unter dem Druck p von den Molekeln erfüllt, durchschwirrt wird.

Nun ist es aber nicht nur der äussere Druck p , der die Molekeln zusammenhält, sondern die eigene Anziehung kommt hinzu; wir können ihre Wirkung ausdrücken durch Zusatz des sehr kleinen äusseren Druckes p' . p' aber muss mit der Gasdichte wachsen, da die Molekeln dabei näher kommen, und zwar proportional dem Quadrat der Dichte, weil bei zunehmender Dichte sowohl die anziehenden als die angezogenen Molekeln näher kommen, oder umgekehrt proportional dem Quadrat des Volumens, also $p' = \frac{a}{v^2}$.

Weiter aber steht den Molekeln nicht der ganze Raum v zur Bewegung zur Verfügung, da die Molekeln selbst einen Teil dieses Raumes einnehmen. Nennen wir das Volumen aller Molekeln in v , oder vielmehr eine dem proportionale Grösse, b , so haben die Molekeln nur $v - b$ zur Verfügung und erfüllen dies unter dem Druck $p + p' = p + \frac{a}{v^2}$.

So haben wir $\frac{1}{2} n m u^2 = \frac{3}{2} \left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b)$. Berücksichtigen wir endlich, dass u^2 proportional der absoluten Temperatur ist, oder $u^2 = u_0^2 (1 + \alpha t)$, so können wir schreiben:

$$\frac{1}{2} n m u_0^2 (1 + \alpha t) = \frac{3}{2} \left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b),$$

oder: $\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = C (1 + \alpha t).$