

Center for Research Libraries

Interlibrary Loan
ILLiad TN: 47084

Borrower: IPL

Lending String: *CRL,IWC,HV6,IRQ,IND
Patron: Nolte, David

Journal Title: Encyklopa'die der mathematischen
Wissenschaften mit Einschluss ihrer
Anwendungen.

Volume: 5
Issue: 1
Month/Year: 1907
Pages: 493-557

Article Author:
Article Title: L. Boltzmann, Kinetische Theorie der
Materie

Imprint: Leipzig, B.G. Teubner, 1898/1904-
1904/35

ILL Number: 26618734



Call #: C-26424

Location:

OCLC#: 1140619

ARIEL

Charge

Maxcost: 65.00IFM

Shipping Address:

Purdue University
Interlibrary Loan Office
504 West State Street
West Lafayette, IN 47907-2058

Fax:

Ariel: 128.210.125.135

Odyssey: 128.210.126.171

Transaction Date: 1/11/2007 12:28:53 PM

ARIEL

V 8. KINETISCHE THEORIE DER MATERIE.

VON

L. BOLTZMANN UND J. NABL

IN WIEN.

Inhaltsübersicht.

1. Grundanschauungen der Gastheorie.

A. Gasdruck.

2. Einfachste Berechnung des Gasdrucks.
3. Allgemeine Ableitung des Gasdrucks.
4. Die Gasgesetze.
5. Andere Berechnungsarten des Gasdrucks.

B. Wärmegleichgewicht.

6. Begriff des Wärmegleichgewichts.
7. Erster Beweis *Maxwell's* für sein Geschwindigkeitsverteilungsgesetz.
8. Zweiter Beweis *Maxwell's* für sein Geschwindigkeitsverteilungsgesetz.
9. Bemerkungen zu Nr. 8.
10. Der Satz bezüglich der gastheoretischen Funktionaldeterminante.
11. Das *H*-Theorem.
12. Konsequenzen des *H*-Theorems.
13. Die Entropie.
14. Einwendungen gegen die Anwendung der Statistik auf die Gastheorie.

C. Reibung, Wärmeleitung und Diffusion.

15. Verschiedene Mittelwerte.
16. Die mittlere Weglänge.
17. *Maxwell's* erste Berechnung des typischen Falles der inneren Reibung, Wärmeleitung und Diffusion.
18. Andere Berechnungen des typischen Falles der Reibung.
19. Andere Berechnung des typischen Falles der Wärmeleitung.
20. Vergleich mit der Erfahrung.
21. Andere Berechnung des typischen Falles der Diffusion.

D. Zweite Theorie *Maxwell's*.

22. Spätere Theorie *Maxwell's*, welche die Moleküle als Kraftzentra auffasst.
23. Anwendung der Kugelfunktionen.
24. Hydrodynamische Gleichungen ohne Reibung.
25. Hydrodynamische Gleichungen mit Reibung, Wärmeleitung und Diffusion.

494 V 8. *L. Boltzmann u. J. Nabl.* Kinetische Theorie der Materie.

E. Intramolekularbewegung.

- 26. Notwendigkeit der Annahme intramolekularer Bewegungen.
- 27. *Liouville's* Satz.
- 28. Berechnung des Verhältnisses der Wärmekapazitäten aus dem *Liouville'schen* Satz.

F. Van der Waals' Theorie.

- 29. Berücksichtigung der Ausdehnung der Moleküle.
- 30. *Van der Waals'sche* und andere Zustandsgleichungen.

G. Verallgemeinerung der kinetischen Methoden.

- 31. Kinetische Theorie der tropfbaren Flüssigkeiten und festen Körper.

Litteratur.

Lehrbücher und zusammenfassende Darstellungen:

- R. Clausius*, Abhandlungen über die (mechanische Wärmetheorie, Braunschweig 1867. 2. Aufl. unter dem Titel „Die kinetische Theorie der Gase“ als 3. Bd. der Mechanischen Wärmetheorie, Braunschweig 1889—1891.
- H. W. Watson*, A treatise on the kinetic theory of gases, Oxford 1876. 2. ed. Oxford 1893.
- O. E. Meyer*, Die kinetische Theorie der Gase, Breslau 1877. 2. Aufl. Breslau 1899.
- Van der Waals*, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, Leipzig 1881. 2. Aufl. Leipzig 1899—1900.
- B. Stankewitsch*, Kinetische Theorie der Gase, Moskau 1885.
- G. Kirchhoff*, Vorlesungen über die Theorie der Wärme, Leipzig 1894.
- Winkelmann*, Handbuch der Physik, Breslau 1896. 2. Bd. II. Abt. Die kinetische Theorie der Gase, bearbeitet von *G. Jäger*.
- L. Boltzmann*, Vorlesungen über Gastheorie, I. T., Leipzig 1896. II. T. Leipzig 1898.
- S. H. Burbury*, A treatise on the kinetic theory of gases, Cambridge 1899.
- B. Weinstein*, Thermodynamik und Kinetik der Körper, I. Bd. Braunschweig 1901.
- J. H. Jeans*, The dynamical theory of gases, Cambridge 1904.

1. Grundanschauungen der Gastheorie. Die kinetische Theorie der Materie nimmt an, dass auch in den für das Auge ruhenden Körpern die kleinsten Teilchen in steter unregelmässiger Bewegung begriffen sind, und zwar entfernt sich in festen Körpern jedes Teilchen nur wenig von seiner ursprünglichen Lage (oder Ruhelage), in tropfbaren Flüssigkeiten kriechen die Teilchen neben einander vorbei, an der Oberfläche eines verdampfenden Körpers aber reissen sie sich ganz aus dem Anziehungsbereiche der übrigen los. Falls sich der verdampfende Körper in einem grossen und allseitig geschlossenen Raume befindet, füllt sich der letztere mit kleinsten Teilchen (den Molekülen),

welche durchschnittlich so weit von einander entfernt sind, dass sie keine merkliche Wirkung auf einander ausüben. Nur wenn sich zwei Moleküle zufällig ungewöhnlich nahe kommen, üben sie bemerkbare Kräfte auf einander aus, so dass die Bahn eines jeden durch das andere wesentlich verändert wird, welchen Vorgang man einen *Zusammenstoss* der beiden Moleküle nennt. Eine detailliertere Schilderung dieser Ansichten giebt *Clausius*¹⁾.

Da auch die Schwere nur eine ganz unmerkliche Krümmung erzeugt, so ist die Bahn jedes Moleküles von dem Momente eines Zusammenstosses bis zum Momente des nächsten Zusammenstosses, welchen dieses Molekül erleidet, fast genau eine geradlinige, die mit gleichförmiger Geschwindigkeit durchlaufen wird. Die gesamte Bahn eines Moleküles während längerer Zeit aber besteht aus ausserordentlich vielen sehr kleinen derartigen geradlinigen Strecken, welche ein Zickzack bilden und im allgemeinen mit verschiedenen Geschwindigkeiten durchlaufen werden²⁾.

Unter diesem Bilde denkt sich die kinetische Gastheorie sowohl die Dämpfe als auch die Gase. In den Momenten, wo sich zwei Moleküle genügend nahe kommen, denkt man sich deren Wechselwirkung behufs Erleichterung der Vorstellungen meist genau nach den Gesetzen des Stosses vollkommen elastischer Kugeln erfolgen. Dies kann mechanisch durch die Vorstellung ersetzt werden, dass die Moleküle, so lange die Entfernung ihrer Schwerpunkte grösser als eine gewisse gegebene Distanz ist, keine Wirkung zeigen, in dem Momente aber, wo dieselbe nur im mindesten kleiner wird, sofort eine ausserordentlich grosse (unendliche) in die Richtung der Verbindungslinie ihrer Schwerpunkte fallende Abstossung auf einander ausüben. Letztere Ausdrucksweise ist mathematisch exakter, da man die inneren Schwingungen, welche beim Stosse elastischer Kugeln durch die Zusammenstösse entstehen mussten, nicht berücksichtigt.

Man denkt sich die Moleküle aber auch manchesmal allgemeiner als materielle Punkte, deren Wirkung erst in sehr kleiner Entfernung merklich wird und dann irgend eine passend gewählte Funktion der Entfernung ist, oder aus zwei oder mehreren solchen materiellen

1) Gastheorie, p. 3; *Warburg*, Festrede, Berlin bei A. Hirschfeld 1901.

2) Die Wirkung, welche die fortschreitende Bewegung der Gasmoleküle vermöge des *Doppler'schen* Prinzips auf die Wärme und Lichtstrahlung eines Gases ausübt, wurde mehrfach mathematisch untersucht ausser in den älteren, von *Galitzin*, *Ann. Phys. Chem.* 56 (1895), p. 78 zitierten Arbeiten von *Michelson*, *Astroph. Journ.* 2 (1895), p. 251 und *Rayleigh*, *London Proc. Roy. Soc. A.* 76 (1906), p. 440.

Punkten zusammengesetzt, welche unter einander durch starke Anziehungskräfte zusammengehalten werden, oder als ponderable Kerne, die von Ätherhüllen umgeben sind. Die Kraft zwischen je zwei Molekülen wird im Falle, dass diese materielle Punkte sind, manchmal nur als eine abstossende gedacht (vgl. Nr. 22) oder in den kleinsten Entfernungen abstossend in grösseren anziehend oder zwar immer anziehend aber so, dass den Molekülen ein elastischer Kern beigelegt wird (vgl. Nr. 30). Boltzmann³⁾ zeigte, dass die Eigenschaften der Gase auch erklärt werden können, wenn man den Molekülen nur anziehende Kräfte und keine elastischen Kerne beilegt. Er erwähnt jedoch nicht, dass dann die quantitative Erklärung der Erscheinungen, welche sich bei der Verflüssigung bieten, auf nahezu unüberwindliche Schwierigkeiten zu stossen scheint.

Zu erwähnen ist noch die besondere Vorstellung, welche sich, einer Idee Lord Kelvin's folgend, J. J. Thomson⁴⁾ von der Beschaffenheit der Gasmoleküle macht, indem er sich den Lichtäther unter dem Bilde einer inkompressiblen Flüssigkeit und die Gasmoleküle als kleine sich in derselben fortbewegende Wirbelringe denkt. Aus chemischen Gründen muss angenommen werden, dass die Moleküle der meisten Gase aus zwei oder noch mehr Atomen bestehen müssen. Berücksichtigt man noch, dass die Gasmoleküle, wie die Spektralanalyse zeigt, ohne Ausnahme sehr komplizierter elektromagnetischer Schwingungen fähig sein müssen, so sieht man ein, dass alle diese Vorstellungen über die Beschaffenheit der Moleküle nur rohe Bilder der noch gänzlich unbekannten Natur jener Individuen sind, durch deren zickzackförmige Durcheinanderbewegung in der That so viele Eigenschaften der in der Natur gegebenen Gase erklärt werden können.

Man nennt die Distanz der Schwerpunkte zweier Moleküle, bei welcher die bemerkbare Wirkung derselben aufhört, die *Wirkungsdistanz* und eine um den Schwerpunkt eines Moleküles mit diesem Radius geschlagene Kugel dessen *Wirkungssphäre*. Wenn die Summe der Wirkungssphären aller Moleküle gegenüber dem Gesamtvolumen des Gases verschwindet, so wird dieses als ein *ideales* bezeichnet. Im folgenden ist bis Nr. 29 nur von Abhandlungen die Rede, welche sich auf ideale Gase beziehen, und zwar enthalten die Nrn. 2—5, welche sich mit der Ableitung des Gasdrucks beschäftigen, auch Sätze, bei denen innere Bewegungen der Moleküle nicht ausgeschlossen sind. Dagegen beziehen sich die folgenden Nummern durchaus auf Abhand-

3) Boltzmann, Wien Ber. 89² (1884), p. 714.

4) J. J. Thomson, London Proc. Roy. Soc. 38, p. 464; 39, p. 23.

lungen, welche diese inneren Bewegungen nicht in den Kreis ihrer Betrachtung ziehen und zwar Nr. 7—21 einschliesslich auf solche, welche die Moleküle als elastische Kugeln betrachten, wogegen dieselben in den Nrn. 22—25 als Anziehungszentra angesehen werden. In den Nrn. 26—28 wird dann über Abhandlungen referiert, welche sich mit der innern Bewegung der Moleküle der Gase beschäftigen, wobei aber letztere noch immer als ideale aufgefasst werden, welche Voraussetzung dann erst in dem weiter folgenden aufgegeben wird.

A. Gasdruck.

2. Einfachste Berechnung des Gasdruckes. Der Druck der Gase entsteht nach den Vorstellungen der kinetischen Gastheorie durch die Stösse der Moleküle auf die Gefässwände. Die ersten neueren Berechnungen desselben wurden geliefert von *Herapath*⁵⁾, *Joule*⁶⁾, *Krönig*⁷⁾, *Clausius*⁸⁾, *Jochmann*⁹⁾. Über ältere Berechnungen sowie Entwicklungen von Ansichten, welche der kinetischen Gastheorie ähnlich sind, vgl. *Clausius*¹⁰⁾ und *Maxwell*¹¹⁾.

Denken wir uns ein cylindrisches Gefäss vom Querschnitt q und vertikaler Axe. Dasselbe sei oben von einem Stempel vom Gewichte P verschlossen, der einzig durch die Stösse der darunter befindlichen Moleküle schwebend erhalten werden soll. Es soll sich zunächst eine einzige sehr kleine Kugel von der Masse m und dem Durchmesser σ mit der Geschwindigkeit c zwischen dem Boden des Cylinders und dem Stempel in vertikaler Richtung hin und her bewegen und an beiden nach den Gesetzen des vollkommen elastischen Stosses abprallen. In demselben Momente, wo sie vom Boden ausgeht, soll der Stempel frei zu fallen beginnen. Wenn seine untere Fläche die Entfernung h vom Boden hat, so soll er mit der Kugel so zusammenstossen, dass sowohl seine Geschwindigkeit als auch die der Kugel gerade um-

5) Mathematical physics etc; by John Herapath, Esq. 2 vols, London, Whitaker and Co., and Herapath's Railway journal Office, 1847; Annals of philosophy, New series 1 (1821), p. 273, 340, 401.

6) *Joule*, Mem. of the Manchester lit. and phil. society, 2^d series 9 (1851), p. 107; Phil. mag. (4) 14 (1857), p. 211.

7) *Krönig*, Ann. Phys. Chem. 99 (1856), p. 315.

8) *Clausius*, Ann. Phys. Chem. 100 (1857), p. 353; Phil. mag. (4) 14 (1857), p. 108; Ges. Abh. 2, p. 229.

9) *Jochmann*, Osterprogramm des Kölnischen Gymnasiums zu Berlin 1859; Zeitschr. f. Math. 1860, p. 24, 96; Ann. Phys. Chem. 108 (1860), p. 153.

10) *Clausius*, Ges. Abh. 2, p. 230; Gastheorie, p. 2.

11) *Maxwell*, Papers 2, p. 28; Phil. Trans. 157; Phil. mag. (4) 35, p. 132.

gekehrt wird. Wiederholt sich dieser Prozess beliebig oft, so wird in der That der Stempel durch die Stösse der Kugel schwebend erhalten, und man findet leicht, dass dann

$$mc^2 = P(h - \sigma)$$

sein muss.

Wenn σ gegen h verschwindet, reduziert sich dies auf

$$(1) \quad mc^2 = Ph.$$

Bewegen sich n Kugeln von verschwindendem Durchmesser statt einer in der Axe des Cylinders, welche sich sowohl unter einander als auch mit Boden und Stempel in äquidistanten Zeiten vollkommen elastisch stossen, so wird

$$(2) \quad nmc^2 = Ph.$$

Dieselbe Gleichung gilt auch im Mittel, wenn sich die Kugeln in verschiedenen zur Axe parallelen Geraden bewegen und die Zeitintervalle zwischen den Stössen bald etwas kürzer, bald etwas länger sind.

Joule und *Krönig* nahmen nun l. c. an, dass, wenn in einem Gase die Moleküle nach allen möglichen Richtungen unregelmässig herumfliegen, der Druck derselbe ist, als ob sich ein Drittel der Moleküle parallel der Axe, ein anderes Drittel parallel einer darauf senkrechten und das dritte Drittel parallel einer zu beiden vorhergehenden senkrechten Geraden hin- und herbewegen würden. Da dann die letzten beiden Drittel nicht stossend auf den Stempel wirken würden, so wäre

$$\frac{nmc^2}{3} = Ph,$$

wenn n die Gesamtzahl der Moleküle im Cylinder ist.

Setzt man das Volumen $q \cdot h$ des Cylinders gleich V und bezeichnet mit $p = \frac{P}{q}$ den auf die Flächeneinheit wirkenden Druck des Gases, so wird

$$(3) \quad \frac{nmc^2}{3} = pV.$$

Clausius betrachtet in seiner ersten Abhandlung l. c. ein Gefäss, das die Gestalt eines sehr niedrigen geraden Cylinders von der, gegen die mittlere Weglänge der Moleküle kleinen, Höhe h hat. Darin bewegen sich n Moleküle, alle mit derselben Geschwindigkeit c , aber gleichmässig nach allen Richtungen im Raume, so dass die Bewegungsrichtungen von $\nu = n \sin \vartheta d\vartheta$ Molekülen mit der Axe des Cylinders einen Winkel bilden, welcher zwischen den Grenzen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt. Diese zwischen Basis und Decke hin- und herfliegenden,

ν Moleküle stossen in der Zeiteinheit $\frac{\nu c \cos \vartheta}{2h}$ mal auf die Decke des Gefässes, wobei ein stossendes Molekül jedesmal die Bewegungsgrösse $mc \cos \vartheta$ an dieselbe abgibt und beim Zurückprallen wieder von ihr empfängt, so dass alle ν Moleküle in der Zeiteinheit der Decke des Gefässes die Bewegungsgrösse

$$-\frac{nm c^2}{h} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta$$

mitteilen. Die gesamte an die Decke abgegebene Bewegungsgrösse erhält man durch Integration dieses Ausdruckes bezüglich ϑ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$. Clausius setzt dieselbe gleich dem Gesamtdrucke pq , der auf die Decke des Gases wirkt, und erhält so wieder die Formel (3). Hierbei sind die Zusammenstösse der Moleküle unter einander und der Umstand, dass die Moleküle verschiedene Geschwindigkeiten haben, nicht berücksichtigt.

3. Allgemeinere Ableitung des Gasdruckes. In sehr allgemeiner Weise kann das Problem der Berechnung des Gasdruckes auf folgende Art gelöst werden (vgl. Stefan¹²⁾, Boltzmann¹³⁾, Clausius' Gastheorie¹⁴⁾, sowie die Anmerkung, welche er der in Anm. 8 zitierten Abhandlung in den gesammelten Abhandlungen beifügt).

In einem Gefässe vom Volumen V seien beliebige Gasmoleküle vorhanden, zwischen denen sich ein stationärer Bewegungszustand herausgebildet hat. Die Summe der Wirkungssphären der Moleküle verschwinde gegenüber V . Wir betrachten ein endliches oder unendlich kleines ebenes Stück der Gefässwand vom Flächeninhalte q , welches wir den Stempel nennen, und ziehen senkrecht dazu aus dem Gefässe heraustretend die Abszissenaxe. Im Gefässe seien n_1 Moleküle (jedes von der Masse m_1), deren Schwerpunkte in den Koordinatenrichtungen die Geschwindigkeitskomponenten ξ_1, η_1, ζ_1 haben, ebenso n_2 Moleküle, je mit der Masse m_2 und den Schwerpunkts- geschwindigkeitskomponenten ξ_2, η_2, ζ_2 u. s. f. im Durchschnitte gleichförmig verteilt. Von den n_1 Molekülen stossen in der Zeiteinheit $\frac{n_1 \xi_1 q}{V}$ auf den Stempel. Sie prallen jedenfalls durchschnittlich mit der gleichen Geschwindigkeit davon zurück. Bezeichnet daher X_1 die Kraft, welche der Stempel während irgendeines Momentes der Wechselwirkung auf eines dieser Moleküle in der Abszissenrichtung ausgeübt

12) Stefan, Wien Ber. (2) 65 (1872) p. 360.

13) Boltzmann, Gastheorie 1, p. 9.

14) Clausius, Gastheorie, p. 26.

hat, so ist der gesamte Antrieb $\int X_1 dt$ über die ganze Zeit der Wechselwirkung zwischen dem Stempel und diesem Moleküle erstreckt gleich $2m_1\xi_1$.

Diese Grösse wurde oft nur halb in Rechnung gesetzt, indem statt der Summe $2m_1\xi_1$ der Bewegungsmomente, welche das Molekül an den Stempel abgibt und beim Rückprall wieder von ihm erhält, bloss das erstere in Rechnung gesetzt wurde, so schon von Krönig l. c., ferner von Puschl¹⁵⁾, Hansemann¹⁶⁾; dadurch erhält man statt der Formel (1) die äusserlich der Gleichung der lebendigen Kraft entsprechende, aber falsche Formel

$$(4) \quad \frac{mc^2}{2} = Ph.$$

Noch einen anderen Koeffizienten findet Böhnert¹⁷⁾, dessen Rechnungen von O. E. Meyer¹⁸⁾ widerlegt werden.

Die Summe der Antriebe aller Kräfte, welche der Stempel während der Zeiteinheit auf alle ihn treffenden Moleküle ausübt, immer erstreckt auf die ganze Zeit der Wechselwirkung zwischen dem Stempel und dem betreffenden Moleküle, ist also

$$\int dt \Sigma X = \frac{2q}{V} \Sigma nm\xi^2.$$

Nun ist aber für den stationären Zustand ΣX konstant gleich dem auf dem Stempel lastenden Drucke pq , wenn p der auf die Flächeneinheit bezogene Druck ist; daher folgt

$$pV = 2 \Sigma nm\xi^2,$$

wobei die Summe bloss über alle im Gefässe enthaltenen Moleküle zu erstrecken ist, für welche ξ einen positiven Wert hat.

Da sich durchschnittlich ebensoviel Moleküle in der positiven wie mit gleicher Geschwindigkeit in der negativen Abszissenrichtung bewegen, so kann man auch schreiben

$$(5) \quad pV = \Sigma mn\xi^2,$$

wobei jetzt die Summe über alle im Gefässe enthaltenen Moleküle zu erstrecken ist. Wenn die Moleküle alle gleichbeschaffen sind, so hat m für alle denselben Wert. Wir wollen ferner die Grösse $\frac{\Sigma n\xi^2}{N}$ den Mittelwert von ξ^2 nennen und mit $\bar{\xi}^2$ bezeichnen, wobei $N = \Sigma n$ die Gesamtzahl der Moleküle ist. Dann folgt also

15) Puschl, Wien Ber. 45 (1862), p. 357.

16) Hansemann, Ann. Phys. Chem. 144 (1871), p. 82.

17) Böhnert, Naturw. Wochenschr. 6 (1891), p. 319.

18) O. E. Meyer, Naturw. Wochenschr. 6 (1891), p. 346.

$$pV = Nm\bar{\xi}^2.$$

Nun ist Nm die gesamte Masse, daher $\frac{Nm}{V}$ die Dichte ρ des Gases. Ferner ist

$$\bar{c}^2 = \bar{\xi}^2 + \bar{\eta}^2 + \bar{\zeta}^2,$$

daher, wenn das Gas isotrop ist, $\bar{\xi}^2 = \frac{1}{3}\bar{c}^2$, und man erhält

$$(6) \quad p = \frac{Nm}{3V} \bar{c}^2 = \frac{\rho}{3} \bar{c}^2.$$

Der Grund, warum man auch numerisch den richtigen Wert erhält, wenn man statt der wirklichen Molekularbewegung eine solche substituiert, wobei sich nach jeder der Koordinatenrichtungen ein Drittel der Moleküle bewegt, liegt also darin, dass gerade die Grösse $\bar{\xi}^2$ für den Druck ausschlaggebend ist und sich die Mittelwerte der Quadrate der Geschwindigkeitskomponenten einfach addieren.

4. Die Gasgesetze. Wählt man ein ideales Gas bei konstantem Volumen, also auch konstanter Dichte, als thermometrische Substanz, d. h. setzt man dem Drucke eines solchen die Temperatur proportional, welche man dann als die absolute bezeichnet, so folgt aus der Gleichung (6), dass die Grösse \bar{c}^2 der absoluten Temperatur T proportional sein muss. Bezüglich der Übereinstimmung dieser Temperaturskala mit der Lord *Kelvin's*chen absoluten Temperatur vgl. Nr. 26, p. 543. Setzt man $\bar{c}^2 = 3BT$, so folgt

$$(7) \quad p = B\rho T,$$

also das *Boyle-Charles'sche* (*Gay-Lussac-Mariotte'sche*) Gesetz.

Dies wird noch näher bestimmt durch das zuerst empirisch von *Avogadro* aufgestellte Gesetz, dass bei allen Gasen bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke auf gleiche Volumina gleich viele Moleküle entfallen. Der mittlere Ausdruck in Formel (6) zeigt, dass dasselbe erfordert, dass bei gleicher Temperatur für alle Gase das Produkt $m\bar{c}^2$, also die mittlere lebendige Kraft der Schwerpunktsbewegung oder Progressivbewegung der Moleküle denselben Wert hat.

Bezeichnet M das sog. Molekulargewicht, d. h. die Masse des Moleküls des betr. Gases, geteilt durch die Masse m_H eines Wasserstoffatoms, so ist $m = Mm_H$ und es wird $m\bar{c}^2 = Mm_H 3BT$. Da diese Grösse nach *Avogadro* von der Natur des Gases unabhängig ist, so muss $R = MB$ eine universelle Konstante sein. Gl. (7) schreibt sich dann

$$(7a) \quad p = \frac{R}{M} \rho T.$$

Was den Zahlenwert der Konstanten R anlangt, so findet *D. Berthelot*^{18a)}, anlässlich einer kritischen Zusammenstellung früherer und neuerer Gasdichtebestimmungen, als wahrscheinlichsten Wert:

$$R = 0,08207 \text{ [Liter-Atmosph. } T^{-1}\text{]}.$$

Unter Zugrundelegung dieses Wertes berechnet dann *Nernst*^{18b)}

$$R = 0,83155 \cdot 10^8 \text{ [Erg. } T^{-1}\text{]} = 1,98507 \text{ [g.-cal. } T^{-1}\text{]}.$$

Wendet man die Formel (5) auf ein Gemisch mehrerer Gase an, so sieht man sofort, dass der Gesamtdruck desselben gleich der Summe der Partialdrucke der einzelnen Gase ist, d. h. derjenigen Drucke, welche die Moleküle jedes Gases ausüben würden, wenn dieselben in gleicher Zahl und mit gleichem Werte von \bar{c}^2 allein im Gefässe vorhanden wären. Dies Gesetz, welches sich bei Ausschluss chemischer Wirkung erfahrungsmässig bestätigt, heisst das *Dalton'sche*. Es erfordert also, dass auch in einem Gasgemische \bar{c}^2 denselben Wert hat, den es bei gleicher Temperatur für das betreffende einfache Gas besitzt.

Alle diese Gasgesetze sind daher in Übereinstimmung mit der kinetischen Theorie, wenn aus derselben gefolgert werden kann, dass für beliebige Gase, welche unter beliebigen Drucken durch eine Scheidewand getrennt mit einander in Temperaturgleichgewicht stehen, die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung eines Moleküles denselben Wert haben muss, und dass diese Bedingung auch gilt, wenn die Gase unter einander gemischt sind. Dass das letztere Gesetz aus den Anschauungen der kinetischen Theorie folgt, wird in Nr. 9, p. 510 gezeigt werden. Das erstere lässt sich wenigstens an gewissen vereinfachten Modellen ebenfalls mechanisch nachweisen, vgl. Nr. 13.

Verbindet sich ein Volumen Chlor mit einem gleichen Volumen Wasserstoff zu Chlorwasserstoff, so hat das entstandene letztere Gas bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke dasselbe Volumen, welches das aufgewandte Chlor und der aufgewandte Wasserstoff zusammen hatten. Es ist daher nach dem *Avogadro'schen* Gesetze die Gesamtzahl der Moleküle unverändert geblieben. Daraus schliesst *Clausius*¹⁹⁾, dass sowohl im Chlor als auch im Wasserstoff jedes Molekül aus zwei einfacheren Bestandteilen, den Atomen besteht, und dass ein Molekül Chlorwasserstoff nur aus einem Atome Chlor und

18a) *D. Berthelot*, Ztschr. f. Elektrochemie 10 (1904), p. 621.

18b) *W. Nernst*, Ztschr. f. Elektrochemie 10 (1904), p. 629; vgl. auch Jahrb. d. Elektrochemie 11 (1904), p. 8.

19) *Clausius*, Ann. Phys. Chem. 100, p. 368; Gastheorie, p. 20.

einem Atome Wasserstoff besteht, so dass ein Molekül Chlor und ein Molekül Wasserstoff zusammen zwei Moleküle Chlorwasserstoff liefern. Ebenso sind die Moleküle der meisten einfachen Gase zweiatomig. Die Bildung des Ozons erklärt *Clausius* ²⁰⁾ dadurch, dass mehrere Sauerstoffmoleküle in ihre Atome zerfallen. Da jedoch die Dichte des Ozons bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke $\frac{3}{2}$ mal so gross als die des Sauerstoffes ist, so nimmt er an, dass jedes der freigewordenen Sauerstoffatome sich mit einem Sauerstoffmoleküle zu einem dreiatomigen Moleküle vereinigt.

5. Andere Berechnungsarten des Gasdruckes. Es wurde bei Berechnung des Druckes vorausgesetzt, dass die Moleküle immer wenigstens im Durchschnitte mit derselben Geschwindigkeit vom Stempel zurückprallen, mit welcher sie darauf stossen. Dies ist selbstverständlich, wenn der Stempel als eine vollkommen glatte elastische Wand betrachtet wird, könnte aber zweifelhaft werden, wenn der Stempel selbst aus Molekülen besteht, welche in Wärmebewegung begriffen sind. Dass dadurch die früher entwickelten Formeln für den Gasdruck nicht unrichtig werden können, sieht man ein, wenn man den Druck auf eine beliebige im Innern des Gases gelegene Fläche berechnet. Wenn sich z. B. das Gas in einem cylindrischen Gefässe befindet, so muss im stationären Zustande der gesamte auf irgend eine der zur Cylinderaxe senkrecht gedachten Endflächen lastende Druck gleich sein der Summe der in der Richtung der Cylinderaxe geschätzten Bewegungsmomente, welche in der Zeiteinheit durch einen beliebigen zur Axe senkrechten Querschnitt des Cylinders infolge der Molekularbewegung hindurchgetragen werden. Man kann daher den Druck wie oben berechnen, indem man statt eines Flächenelementes des Stempels ein Flächenelement eines beliebigen solchen Querschnittes substituiert. An Stelle der zurückprallenden Moleküle treten dann die nach der andern Seite durch das Flächenelement hindurchgehenden, und da das Gas in seinem Inneren jedenfalls isotrop ist, so muss nach der einen Seite ebensoviel Bewegungsmoment hindurchgetragen werden als nach der entgegengesetzten. Unter einem noch allgemeineren Gesichtspunkte erscheint der Druck, wenn man aus der kinetischen Gastheorie die hydrodynamischen Gleichungen ableitet. Konstruiert man im Gase ein parallelepipedisches Volumelement, dessen Kanten den Koordinatenaxen parallel sind, so ist nach den hydrodynamischen Gleichungen die Beschleunigung der darin enthaltenen Gasmasse infolge des Gasdruckes gleich der Summe der

20) *Clausius*, Gastheorie, p. 157—184.

Druckkomponenten, welche auf die Seitenflächen wirken. Nach der Gastheorie entsteht diese Beschleunigung dadurch, dass der im Parallelepiped enthaltenen Gasmasse durch die von den Seitenflächen ein- und austretenden Moleküle Bewegungsmoment zugeführt wird. Der Druck, welcher auf die der YZ -Ebene parallele Seitenfläche des Parallelepipedes wirkt, muss also gleich dem in der Abszissenrichtung geschätzten Bewegungsmomente sein, welches die Moleküle in der Zeiteinheit durch diese Fläche hindurchtragen, wozu natürlich das entgegengesetzte Bewegungsmoment zu addieren ist, welches die austretenden Moleküle heraustragen.

*Maxwell*²¹⁾ bestimmt in seiner ersten gastheoretischen Abhandlung bei Berechnung des Gasdruckes die Anzahl der auf den Stempel treffenden Moleküle, indem er jedes, wie er es bei Berechnung der Gasreibung thut, daraufhin prüft, in welcher zum Stempel parallelen Schichte es zum letztenmale mit einem andern zusammengestossen ist.

Über die Berechnung des Gasdruckes aus dem *Clausius*'schen Satze vom Virial und in dem Falle, dass die Moleküle elastische Kugeln sind, deren Wirkungssphäre nicht gegen das Volumen des Gases verschwindet, werden wir in Nr. 29 sprechen.

B. Wärmegleichgewicht.

6. Begriff des Wärmegleichgewichtes. Wenn das Gefäss, welches das Gas umschliesst, absolut glatte elastische Wände und eine einfache geometrische Form, z. B. die eines Parallelepipedes hat, so werden unter entsprechenden Anfangsbedingungen allerdings Bewegungen der Moleküle möglich sein, welche ausserordentliche Regelmässigkeiten zeigen. Es können sich z. B. alle Moleküle in Geraden bewegen, welche einer Kante des parallelepipedischen Gefässes parallel sind. Allein nach allen Erfahrungen, welche sich auf Ereignisse beziehen, deren Eintreffen durch das Zusammenwirken ausserordentlich vieler sich in der mannigfaltigsten Weise durchkreuzender Wirkungen bedingt sind, können wir erwarten, dass dies nur vereinzelte Ausnahmefälle sind.

Sobald die Gestalt des Gefässes und der Anfangszustand der Moleküle keine einander angepassten Regelmässigkeiten zeigen und obendrein die Gefässwände aus Molekülen bestehen, welche ebenfalls in Wärmebewegung begriffen sind, wird sich im Gase mit der Zeit ein Zustand herausbilden, welchen wir einen molekular ungeordneten

21) *Maxwell*, Scientific papers 1, p. 389; Phil. mag. (4) 19 (1860), p. 30.

nennen wollen und in welchem die verschiedensten Geschwindigkeiten und Geschwindigkeitsrichtungen in der regellosesten Weise unter den Molekülen verteilt sind.

Sei do ein Raumteil innerhalb des Gases, so wird man für die Anzahl der Moleküle, für welche der Schwerpunkt innerhalb do liegt und dessen Geschwindigkeitskomponenten zwischen den Grenzen

$$(9) \quad \begin{array}{l} \xi \text{ und } \xi + d\xi \\ \eta \text{ und } \eta + d\eta \\ \xi \text{ und } \xi + d\xi \end{array}$$

liegen, einen Ausdruck von der Form

$$f(\xi, \eta, \xi) d\xi d\eta d\xi do$$

erhalten. Ist das Gas an allen Stellen innerhalb des Gefässes gleichbeschaffen, so wird die Funktion f dieselbe bleiben, wie immer der Raumteil do innerhalb des Gases gewählt werden mag. Ist jedoch das Gas an verschiedenen Stellen verschieden beschaffen, wie es z. B. eintreten muss, wenn die Schwere einen erheblichen Einfluss darauf ausübt, so kann die Funktion f verschieden ausfallen, wenn der Raumteil do an verschiedenen Stellen innerhalb des Gases gewählt wird. Man kann aber, wenn die Anzahl der Gasmoleküle genügend gross ist, noch immer an jeder Stelle des Gases einen Raum Ω von der Beschaffenheit konstruieren, dass er ausserordentlich viele Moleküle enthält, dessen Dimensionen aber noch immer sehr klein gegenüber den experimentell zugänglichen Längen sind, und von dem man annehmen kann, dass die Funktion f unverändert bleibt, wenn man den oben mit do bezeichneten Raumteil innerhalb des Raumes Ω beliebig wählt.

Nimmt man noch an, dass der Weg, den ein Molekül von einem Zusammenstosse bis zum nächsten zurücklegt, gross ist gegenüber der Distanz zweier Nachbarmoleküle, so werden die Verhältnisse an der Stelle, wo es das erstemal zum Zusammenstoss gelangte, vollkommen unabhängig sein von denen an der Stelle, wo es das nächstemal zum Zusammenstoss gelangt. Man kann daher die Anzahl der Zusammenstösse, welche im Gase innerhalb einer gegebenen Zeit in gegebener Weise stattfinden, mit genügender Annäherung nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung berechnen. Durch alle diese Umstände ist derjenige Zustand des Gases bestimmt, welchen wir einen molekular ungeordneten nennen.

Sein Eintreten lässt sich aus den allgemeinen Bewegungsgleichungen der Mechanik nicht mit mathematischer Notwendigkeit beweisen, ja er lässt sich vielleicht nicht einmal scharf gegen andere

Zustände abgrenzen, in denen noch gewisse Regelmässigkeiten vorhanden sind, welche molekular geordnet sind. Dagegen sind die Versuche, zu zeigen, dass der definierte Zustand des Gleichgewichtes der lebendigen Kraft auf Widersprüche führe oder mit den Gesetzen der Mechanik unvereinbar sei, ebenfalls erfolglos geblieben.

Die Voraussetzung dieses Zustandes muss also vorläufig als eine Hypothese betrachtet werden, welche mathematisch einwandfrei ist, deren Zulässigkeit nach allen Erfahrungen über Anwendbarkeit der Wahrscheinlichkeitsrechnung sehr plausibel ist und deren praktische Brauchbarkeit durch die mannigfaltigen Übereinstimmungen des mit ihrer Hilfe konstruierten Bildes mit der Erfahrung bewiesen wird.

Nimmt man aber einmal an, dass ein Gas unter unveränderten äusseren Bedingungen während sehr langer Zeit in einem molekular ungeordneten Zustande bleibt, so lässt sich beweisen (vgl. Nr. 12 und 13), dass sich die Funktion f einer gewissen Form immer mehr nähern muss, welche sie dann unverändert beibehält. Den durch diese Form bedingten Zustand, der sich also gemäss den Wahrscheinlichkeitsgesetzen im Gase stationär erhält, nennt man den des Gleichgewichtes der lebendigen Kraft oder des Wärmegleichgewichtes.

7. Erster Beweis Maxwell's für sein Geschwindigkeitsverteilungsgesetz. Die Form dieser Funktion wurde zuerst von *Maxwell* bestimmt. Derselbe setzte bei seiner ersten Ableitung²²⁾ der Form dieser Funktion voraus, dass sich das Gas nach allen Richtungen im Raume vollkommen gleich verhält, dass daher für die Richtung der Geschwindigkeit eines Moleküles jede Richtung im Raume gleich wahrscheinlich ist. Diese Voraussetzung ist wohl unbedenklich, wenn der Einfluss der Schwere oder sonstiger äusserer Kräfte auf das Gas vernachlässigt werden kann. Berücksichtigt man jedoch den Einfluss der Schwere, so bedarf sie eines besonderen Beweises.

Maxwell nimmt hierzu noch die zweite Annahme, dass die Wahrscheinlichkeit, dass die x -Komponente der Geschwindigkeit eines Moleküles zwischen bestimmten Grenzen liegt, vollkommen unabhängig ist von der y - und z -Komponente der Geschwindigkeit desselben Moleküles. Letztere Annahme, von welcher später ausführlicher gesprochen werden soll, wollen wir die Annahme A nennen. Aus ihr folgt, dass sich der Ausdruck für die Anzahl der Moleküle, deren Schwerpunkte in den Richtungen der Koordinatenachsen Geschwindigkeitskomponenten haben, welche zwischen den in voriger Nummer mit (9) bezeichneten Grenzen liegen, in der Form darstellt

22) *Maxwell*, Phil. mag. (4) 19 (1860), p. 22; Papers 1, p. 380.

$$f(\xi)f(\eta)f(\zeta)d\xi d\eta d\zeta.$$

Da aber andererseits die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Geschwindigkeit nur von deren Grösse, nicht von ihrer Richtung im Raume abhängen soll, so muss sich das Produkt $f(\xi)f(\eta)f(\zeta)$ für beliebige Werte von ξ, η, ζ auf eine Funktion von $\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$ reduzieren, woraus sofort folgt

$$f(\xi) = ae^{b\xi^2},$$

wobei a und b Konstanten sind. Die letztere muss einen negativen Wert haben, wenn sich die Anzahl der Moleküle als eine endliche ergeben soll.

Maxwell bemerkt jedoch selbst²³⁾, dass es nicht gerechtfertigt ist, a priori die besprochene Annahme zu machen, dass dieselbe vielmehr erst bewiesen werden kann, wenn sein Geschwindigkeitsverteilungsgesetz schon in anderer Weise abgeleitet worden ist, welche andere Ableitung in nächster Nummer besprochen werden wird. Dieselbe Bemerkung wurde nachher noch oft wiederholt²⁴⁾. Trotzdem ging dieser erste *Maxwell'sche* Beweis seiner ausserordentlichen Einfachheit wegen in sehr viele Lehrbücher und Darstellungen der Gastheorie über und wurde besonders auch von *Tait*²⁵⁾ wieder eingehend diskutiert. Ja *Bertrand* und *Poincaré*²⁶⁾ scheinen das *Maxwell'sche* Gesetz nur aus jenen Darstellungen gekannt zu haben, da sie dasselbe widerlegt zu haben glauben, indem sie unter Ignorierung seiner späteren Beweise wieder neuerdings auf den besprochenen schon von *Maxwell* selbst und nachher so oft erkannten Mangel seines ersten Beweises hinwiesen. Andere ebenfalls nicht ganz einwandfreie Beweise des *Maxwell'schen* Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes wurden von *Meyer*²⁷⁾ und *Buchanan*²⁸⁾ gegeben.

8. Zweiter Beweis Maxwell's für sein Geschwindigkeitsverteilungsgesetz. Der zweite Beweis²⁹⁾, den *Maxwell* für sein Geschwin-

23) *Maxwell*, Phil. mag. (4) 35 (1868), p. 145; Papers 2, p. 43; Phil. Trans. 157.

24) *Kirchhoff*, Wärmetheorie, 13. Vorles., § 6, p. 140; *Voigt*, Theor. Phys. 2, p. 801; *Boltzmann*, Ann. Phys. Chem. 53 (1895), p. 958.

25) *Tait*, Edinb. Trans. 33, p. 66 und 252; *Burbury*, Phil. mag. (5) 21, p. 481; *Boltzmann*, ebenda 23, p. 305; *Burnside*, Edinb. Trans. 33, p. 501.

26) *Bertrand*, Paris C. R. 122 (1896), p. 963, 1083, 1314; *Boltzmann*, Paris C. R. 122 (1896), p. 1173; *Bertrand*, Calcul des probabilités, p. 29—32; *Poincaré*, Calcul des probabilités, p. 21.

27) *O. E. Meyer*, Ann. Phys. Chém. 7 (1879), p. 317; 10 (1880), p. 296; Theorie der Gase, 1. Aufl. math. Anhang; *Boltzmann*, Ann. Phys. Chem. 8 (1879), p. 653; 11, p. 529.

28) *Buchanan*, Phil. mag. (5) 25 (1888), p. 165.

29) *Maxwell*, Papers 2, p. 44; Phil. mag. (4) 35 (1868), p. 186; *Boltzmann*, Gastheorie, p. 32.

digkeitsverteilungsgesetz liefert, bezieht sich in der Form, die ihm *Maxwell* giebt, auf den Fall, dass die Moleküle vollkommen elastische Kugeln oder materielle Punkte sind, welche eine Kraft auf einander ausüben, deren Richtung in ihre Verbindungslinie fällt und deren Grösse eine solche Funktion ihrer Entfernung ist, welche nur für sehr kleine Entfernungen erhebliche Werte annimmt.

Im Falle des Wärmegleichgewichtes eines homogenen Gases kann der Ausdruck für die auf die Volumeneinheit entfallende Zahl der Gas-moleküle, für welche die Komponenten der Geschwindigkeit in den drei Koordinatenrichtungen zwischen den Grenzen liegen, welche in Nr. 7 als die Grenzen (9) bezeichnet wurden, nach dem Gesagten in die Form gebracht werden

$$(10) \quad f(\xi\eta\zeta) d\xi d\eta d\zeta.$$

Wir wollen nun die Anzahl $d\nu$ der Zusammenstösse berechnen, welche diese Moleküle während irgend einer Zeit δt mit solchen Molekülen erfahren, deren Zustand vor dem Zusammenstosse durch die folgenden zwei Bedingungen bestimmt ist: Die eine Bedingung soll der Bedingung (9) vollkommen analog lauten, nur dass sämtliche darin vorkommenden Grössen im allgemeinen irgend welche andere Werte haben, welche wir mit dem Index 1 bezeichnen wollen. Wir wollen diese erste Bedingung die Bedingung (11) nennen. Unsere zweite Bedingung, welche (11a) heissen möge, soll verlangen, dass die Länge der kürzesten Entfernung OO' der beiden Geraden, in denen sich die Centra der Moleküle vor dem Stosse bewegten, zwischen b und $b + db$ liegen und dass die Richtung der Geraden OO' mit einer bestimmten Richtung G einen Winkel bilde, welcher zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ liegt. Als letztere Gerade kann man die Durchschnittslinie einer auf der Richtung der relativen Geschwindigkeit V der Moleküle vor dem Stosse senkrechten und einer beliebigen fixen Ebene wählen.

Da der Zustand des Gases unserer Annahme gemäss molekular ungeordnet ist, so kann die Anzahl $d\nu$ der Zusammenstösse, welche wir berechnen wollen, nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung gefunden werden. Wir ziehen durch den Mittelpunkt jedes der Moleküle, deren Anzahl durch die Formel (10) gegeben ist, eine Ebene senkrecht zu V , konstruieren in jeder dieser Ebenen den Kreisring, welcher von den dem Moleküle konzentrischen Kreisen mit den Radien b und $b + db$ begrenzt ist. Aus jedem solchen Kreisring schneiden wir durch die beiden Radien, welche mit der Geraden G die Winkel ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ bilden, ein Flächenelement heraus und konstruieren über jedem solchen Flächenelemente ein rechtwinkliges

Parallelepiped von der Höhe $V\delta t$, also dem Volumen $b db d\varepsilon V\delta t$. — Da die Anzahl dieser Parallelepipeda ebenfalls durch die Formel (10) gegeben ist, so erhalten wir das gesamte Volumen aller dieser Parallelepipeda, indem wir das Volumen eines derselben mit dem Ausdrucke (10) multiplizieren. Die Anzahl der Moleküle, welche sich in einem dieser Parallelepipeda zu Anfang der Zeit δt befinden und für welche die Geschwindigkeitskomponenten innerhalb der Grenzen (11) liegen, wird nach den Wahrscheinlichkeitsgesetzen gefunden, indem man dieses Produkt noch mit $f(\xi_1, \eta_1, \xi_1) d\xi_1 d\eta_1 d\xi_1$ multipliziert, und man sieht leicht, dass alle diese Moleküle während der Zeit δt an einem Moleküle, dessen Geschwindigkeitskomponenten zwischen den Grenzen (9) liegen, so vorübergehen würden, dass dabei zugleich b und ε zwischen den Grenzen b und $b + db$ und ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ liegen, wenn zwischen den Molekülen keine Wechselwirkung stattfinden würde, d. h. dass alle diese Moleküle zugleich unserer Bedingung (11a) genügen.

Nun ist die Anzahl der so berechneten Vorübergänge gleich der früher mit $d\nu$ bezeichneten Zahl der Zusammenstöße und man hat

$$(12) \quad d\nu = f(\xi_1 \eta_1 \xi_1) f(\xi_1 \eta_1 \xi_1) V b d\xi_1 d\eta_1 d\xi_1 d\xi_1 d\eta_1 d\xi_1 db d\varepsilon \delta t.$$

Für alle diese Zusammenstöße sollen nun die Geschwindigkeitskomponenten der beiden Moleküle nach dem Stosse zwischen den Grenzen

$$(13) \quad \begin{array}{l} \xi_2 \text{ und } \xi_2 + d\xi_2 \\ \eta_2 \text{ und } \eta_2 + d\eta_2 \\ \xi_2 \text{ und } \xi_2 + d\xi_2 \end{array}$$

und

$$(14) \quad \begin{array}{l} \xi_3 \text{ und } \xi_3 + d\xi_3 \\ \eta_3 \text{ und } \eta_3 + d\eta_3 \\ \xi_3 \text{ und } \xi_3 + d\xi_3 \end{array}$$

liegen. Dann ist die Zahl der Zusammenstöße, welche in der Volumeneinheit des Gases während der Zeit δt umgekehrt so erfolgen, dass vor denselben die Geschwindigkeitskomponenten der beiden stossenden Moleküle zwischen den Grenzen (13) und (14) liegen, während b und ε , deren Werte durch die Zusammenstöße so wenig wie der von V verändert werden, zwischen denselben Grenzen liegen,

$$(15) \quad d\nu_1 = f(\xi_2 \eta_2 \xi_2) f(\xi_3 \eta_3 \xi_3) V b d\xi_2 d\eta_2 d\xi_2 d\xi_3 d\eta_3 d\xi_3 db d\varepsilon \delta t.$$

Für die letzteren Zusammenstöße liegen aber umgekehrt die Geschwindigkeitskomponenten der beiden stossenden Moleküle nach dem Stosse zwischen den Grenzen (9) und (11), und man sieht sofort, dass die Zustandsverteilung durch die Zusammenstöße nicht verändert wird,

wenn für alle möglichen Zusammenstöße $d\nu = d\nu_1$ ist. Nun ist aber, wie wir sogleich in Nr. 10 sehen werden, stets

$$(16) \quad d\xi d\eta d\xi d\xi_1 d\eta_1 d\xi_1 = d\xi_2 d\eta_2 d\xi_2 d\xi_3 d\eta_3 d\xi_3,$$

daher ist die Gleichung $d\nu = d\nu_1$ erfüllt, wenn man für alle möglichen Werte der Variablen hat

$$(17) \quad f(\xi\eta\xi)f(\xi_1\eta_1\xi_1) = f(\xi_2\eta_2\xi_2)f(\xi_3\eta_3\xi_3).$$

Hieraus folgt, wenn, wie wir bisher vorausgesetzt haben, alle Moleküle gleichartig sind, mit Rücksicht darauf, dass die Energie beim elastischen Stoss erhalten bleibt und dass die Funktion f nur von der Verbindung $\xi^2 + \eta^2 + \xi^2$ abhängen kann,

$$(18) \quad f(\xi, \eta, \xi) = Ae^{-\frac{1}{\alpha^2}(\xi^2 + \eta^2 + \xi^2)},$$

welche Gleichung das *Maxwell'sche* Geschwindigkeitsverteilungsgesetz ausdrückt. Ist n die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit, so erhält man durch Integration über alle Werte von ξ, η, ξ , $A = \frac{n}{\alpha^3 \sqrt{\pi^3}}$.

Aus Formel (18) kann nun allerdings die Richtigkeit der in Nr. 8 mit A bezeichneten Annahme *Maxwell's* bewiesen werden, nicht aber darf dieselbe zur Ableitung der Form des Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes benutzt werden.

9. Bemerkungen zu Nr. 8. Ist das Gas ein Gemisch mehrerer einfacher Gase, so gilt für die Zusammenstöße zweier verschiedenartiger Moleküle eine der Gleichung (17) vollkommen analoge Gleichung, nur dass in derselben die beiden Funktionen f , die sich auf verschiedene Gase beziehen, von einander verschieden sein können. Man sieht sofort, dass dieselbe erfüllt ist, wenn jede dieser Funktionen die Form (18) hat und die Werte der Konstanten α^2 sich verkehrt wie die Massen eines Moleküles des betreffenden Gases verhalten. Daraus beweist man leicht, dass die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung eines Moleküles für alle Gasarten denselben Wert hat, wodurch eine der zur Erklärung des *Avogadro'schen* und *Dalton'schen* Gesetzes erforderlichen Voraussetzungen (vgl. Nr. 4) gas-theoretisch begründet ist.

Dass in einem Gemische verschiedenartiger Gasmoleküle durch die Zusammenstöße Gleichheit der mittleren lebendigen Kraft aller Moleküle bewirkt wird, wurde schon in einer früheren Abhandlung⁸⁰⁾ *Maxwell's* und später von *Stefan*⁸¹⁾ und *Tait*⁸²⁾ bewiesen. Letzterer

80) *Maxwell*, Papers 1, p. 383; Phil. mag. (4) 19 (1860), p. 25.

81) *Stefan*, Wien. Ber. (2) 65 (1872), p. 354.

82) *Tait*, Edinb. Trans. 33 (1886), p. 79; Edinb. Proc. 13, p. 21.

sowie auch *Natanson*³³⁾ berechneten auch die Geschwindigkeit, mit welcher der Ausgleich der lebendigen Kraft vor sich geht. Erwähnt sei noch eine allerdings einen Spezialfall behandelnde Arbeit *Rayleigh's*³⁴⁾. Auch *Waterston*³⁵⁾ hat diesen Satz in einer schon 1845 überreichten, aber erst 47 Jahre später abgedruckten Abhandlung erwähnt, wenn auch nicht zureichend begründet. Letztere Abhandlung enthält noch vieles Interessante, so eine gastheoretische Ableitung der Schallgeschwindigkeit, des Gasdruckes auf eine bewegte Wand u. s. w.

Aus dem bisher Entwickelten folgt bloss, dass die *Maxwell'sche* Geschwindigkeitsverteilung, wenn sie unter den Gasmolekülen besteht durch die Zusammenstösse den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit gemäss nicht geändert wird. *Maxwell*³⁶⁾ hat auch schon eine Schlussweise angedeutet, aus welcher hervorgeht, dass sie die einzige ist, welche diese Bedingung erfüllen kann. Dieselbe wurde weiter ausgearbeitet durch *Planck*³⁷⁾ und *Boltzmann*³⁸⁾ und läuft darauf hinaus, dass eine Geschwindigkeitsverteilung, welche dem Wärmegleichgewicht entspricht, sich den Wahrscheinlichkeitsgesetzen gemäss durch sehr lange Zeit erhalten muss. Kehrt man am Ende dieser Zeit die Richtungen der Geschwindigkeiten aller Moleküle um, ohne deren Grösse zu ändern, so muss sie daher wieder in eine dem Wärmegleichgewichte entsprechende übergehen. Dabei treten aber an Stelle der Moleküle, für welche die Variablen zwischen den Grenzen (9) und (11) liegen, diejenigen für welche sie zwischen den Grenzen (13) und (14) liegen und umgekehrt, was dann direkt zur Gleichung (17) führt.

Der gesamte soeben dargestellte *Maxwell'sche* Beweis für dessen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz wurde in etwas anderer Weise dargestellt von *Kirchhoff*³⁹⁾.

10. Der Satz bezüglich der gastheoretischen Funktionaldeterminante. Der Beweis der Gleichung (16), welche auch so geschrieben werden kann

$$\Sigma \pm \frac{\partial \xi_2}{\partial \xi} \frac{\partial \eta_2}{\partial \eta} \frac{\partial \xi_3}{\partial \xi} \frac{\partial \xi_4}{\partial \xi_1} \frac{\partial \eta_3}{\partial \eta_1} \frac{\partial \xi_5}{\partial \xi_1} = 1,$$

33) *Natanson*, Ann. Phys. Chem. 34 (1888), p. 970.

34) *Rayleigh*, Phil. mag. (5) 32 (1891), p. 424.

35) *Waterston*, London Phil. Trans. 183 (1892), p. 1—81.

36) *Maxwell*, Papers 2, p. 45; Phil. mag. (4) 35 (1868), p. 187.

37) *Planck*, Münch. Ber. 24, Nov. 1894.

38) *Boltzmann*, Ann. Phys. Chem. 55 (1895), p. 223; Gastheorie 1, p. 44.

39) *Kirchhoff*, Vorles. über Wärmetheorie, 14. Vorles.; vgl. auch *Boltzmann*, Ann. Phys. Chem. 53 (1894), p. 956; 55 (1895), p. 223; *Planck*, Münch. Ber. 24, Nov. 1894.

($\xi_2 \eta_2 \dots \xi_s$ als Funktionen von $\xi \eta \dots \xi_1$ und den früher gebrauchten Variablen b und ε gedacht), wurde von *Maxwell* selbst nur flüchtig angedeutet. Ein ausführlicher Beweis dieser Gleichung, sowie anderer, welche teils spezielle Fälle derselben, teils allgemeiner sind, wurde zuerst von *Boltzmann*⁴⁰⁾ erbracht. Die Gleichung selbst erwies sich als spezieller Fall eines von *Liouville* aufgestellten Prinzipes⁴¹⁾.

Dieselbe wurde später in ziemlich umständlicher Weise von *Stankewitsch*⁴²⁾ bewiesen. Am einfachsten und klarsten jedoch von *H. A. Lorentz*⁴³⁾.

Letzterer belässt in dem Differentialausdrucke $d\xi d\eta d\xi d\xi_1 d\eta_1 d\xi_1$ zunächst die drei ersten Variablen, führt aber statt der drei letzteren die Komponenten u, v, w des gemeinsamen Schwerpunktes der Moleküle in den drei Koordinatenrichtungen ein. Sind m_1 und m_2 die Massen der möglicherweise verschiedenartigen Moleküle, so verwandelt sich hier zunächst der Differentialausdruck in

$$\left(\frac{m_1 + m_2}{m_2}\right)^3 d\xi d\eta d\xi du dv dw.$$

In dem letzteren Differentialausdruck werden nun statt ξ, η, ξ die Geschwindigkeitskomponenten ξ_2, η_2, ξ_2 desselben Moleküles nach dem Stosse eingeführt, u, v, w aber belassen. Man sieht unmittelbar aus der geometrischen Konstruktion, durch welche die Geschwindigkeitskomponenten vor und nach dem Stosse, sowie die des Schwerpunktes dargestellt werden, dass dann

$$d\xi d\eta d\xi = d\xi_2 d\eta_2 d\xi_2$$

ist. Hierauf wird bei konstantem ξ_2, η_2, ξ_2 an Stelle von u, v, w wieder ξ_3, η_3, ξ_3 eingeführt, was liefert

$$du dv dw = \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2}\right)^3 d\xi_3 d\eta_3 d\xi_3,$$

womit die Gleichung (16) erwiesen ist. Diese Gleichung ist übrigens nur ein ganz spezieller Fall der viel allgemeineren, welche wir in Nr. 28 kennen lernen werden.

11. Das H-Theorem. Es soll nun untersucht werden, unter welchen Annahmen sich beweisen lässt, dass der Zustand des Gases sich dem von *Maxwell* angegebenen Zustand des Wärmegleichgewichtes nähern und in diesem sehr lange verharren muss.

40) Boltzmann, Wien. Ber. (2) 58 (1868), p. 517.

41) Kirchhoff, Vorles. über mathem. Phys.: Theorie der Wärme, p. 144.

42) Stankewitsch, Ann. Phys. Chem. 29 (1886), p. 153.

43) H. A. Lorentz, Wien. Ber. (2) 95 (1887), p. 115.

Die allgemeinste Aufgabe, welche man sich da stellen könnte, wäre folgende: Es herrsche in einem Gase anfangs nicht die *Maxwell'sche* Zustandsverteilung, sondern es habe zu Anfang jedes Molekül eine gegebene Lage Geschwindigkeit und Bewegungsrichtung. Es soll nun der ganze zeitliche Verlauf der allmählichen Zustandsveränderungen berechnet werden. In dieser Allgemeinheit lässt sich nun die Aufgabe freilich nicht in übersichtlicher Weise mathematisch lösen; man muss vielmehr, um zu verwendbaren Formeln zu gelangen, voraussetzen, dass der Anfangszustand des Gases molekular ungeordnet ist und es auch im Verlaufe der Zeit bleibt. Das Gesamtvolumen des Gases lässt sich also in Volumenelemente zerlegen, welche noch ausserordentlich viele Moleküle enthalten, aber doch noch sehr klein sind gegenüber den sichtbaren Räumen, mit denen wir es während der Beobachtung zu thun haben. In jedem Volumenelemente sind ferner Moleküle mit allen möglichen Geschwindigkeiten und Bewegungsrichtungen unter einander gemischt, so dass der Anfangszustand des Gases, sowie auch jeder folgende genügend definiert ist, wenn man den Wert einer Funktion $f(xyz\xi\eta\xi t)$ für die betreffende Zeit und alle möglichen Werte der übrigen Variablen kennt. Das Produkt dieser Funktion in den Differentialausdruck $dx dy dz d\xi d\eta d\xi$ stellt dabei die Anzahl der Moleküle dar, deren Mittelpunkte zur Zeit t in dem Volumenelemente liegen, welches alle Punkte umfasst, deren Koordinaten zwischen den Grenzen

$$(19) \quad x \text{ und } x + dx, \quad y \text{ und } y + dy, \quad z \text{ und } z + dz$$

eingeschlossen sind und für welche gleichzeitig die Komponenten der Geschwindigkeit in den Koordinatenrichtungen zwischen den Grenzen

$$(20) \quad \xi \text{ und } \xi + d\xi, \quad \eta \text{ und } \eta + d\eta, \quad \xi \text{ und } \xi + d\xi$$

liegen.

Die Verhältnisse an der Stelle, wo ein Molekül zum Zusammenstosse gelangt ist, sind ausserdem unabhängig von denen an der Stelle, wo es das nächstemal zusammenstösst, so dass die Häufigkeit der Zusammenstösse von irgend einer Beschaffenheit nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung bestimmt werden kann⁴⁴⁾.

44) Diese Voraussetzung der Ungeordnetheit der Bewegung wird teilweise aufgegeben von *Burbury*, dessen zitiertes Buch, sowie *Phil. mag.* (5) 50 (1900), p. 584; (6) 2 (1901), p. 403; 7 (1904), p. 467; *Ann. Phys.* 3 (1900), p. 355. Vgl. auch *Zemlen Gyözo*, *Ann. Phys.* 2 (1900), p. 404; 3 (1900), p. 761. Mathematisch durchgearbeitet wird der Begriff der Ungeordnetheit der Bewegung von *Jeans*, *Phil. mag.* (6) 5 (1903), p. 597; *Quart. journ. of pure and appl. math.* 1904, n. 139;

Die Gasmoleküle können dabei als elastische Kugeln oder als Kraftzentra betrachtet werden, zwischen denen Zentralkräfte wirken. Äussere Kräfte wie die Schwere sollen nicht von der Betrachtung ausgeschlossen werden, ihre Grösse und Richtung soll sich jedoch von Volumelement zu Volumelement kontinuierlich ändern, und es seien X, Y, Z die Komponenten der beschleunigenden (auf die Masseneinheit des Gases wirkenden) äusseren Kraft an der Stelle mit den Koordinaten x, y, z .

Dann reduziert sich das Problem, die Zustandsänderung des Gases zu finden, auf die Aufgabe, die zeitliche Veränderung der oben eingeführten Funktion f zu finden. Dieselbe wird hervorgerufen erstens dadurch, dass die Moleküle vermöge ihrer Bewegung aus einem Volumelemente in das andere wandern; zweitens dadurch, dass durch die äusseren Kräfte ihre Geschwindigkeitskomponenten verändert werden; drittens durch die Zusammenstösse der Moleküle. Fasst man alle diese Änderungen zusammen, so erhält man für die Funktion f die folgende Differentialgleichung:

$$(21) \quad \frac{\partial f}{\partial t} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial \xi} + Y \frac{\partial f}{\partial \eta} + Z \frac{\partial f}{\partial \zeta} \\ = \int (f_2 f_3 - f f_1) V b d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 db d\epsilon.$$

Die Bedeutung der Buchstaben ist hier dieselbe wie in Nr. 9. f, f_1, f_2, f_3 sind Abkürzungen für

$$f(xy\zeta\xi\eta\zeta t), \quad f(xy\zeta\xi_1\eta_1\zeta_1 t) \quad \text{u. s. w.}$$

Die Integration erstreckt sich auf alle Werte von ξ_1, η_1, ζ_1 , zwischen $-\infty$ und $+\infty$, auf alle Werte $0 > \epsilon > 2\pi$ und alle diejenigen Werte von b , welche kleiner als der Radius der molekularen Wirkungssphäre sind.

Ist ein Gemisch mehrerer Gase gegeben, so gilt für jedes einzelne Gas eine analoge Gleichung, nur dass noch andere dem letzten Gliede gleichgebaute auftreten, welche die Veränderung von f durch die Zusammenstösse mit den Molekülen anderer Art darstellen. Das Resultat, welches man erhält, wenn man diese Gleichung mit dem Produkte von $d\xi d\eta d\zeta$ und einer beliebigen Funktion von ξ, η, ζ multipliziert und über alle ξ, η, ζ integriert, hat schon Maxwell⁴⁵⁾ gegeben, die Gleichung selbst findet sich zuerst bei Boltzmann⁴⁶⁾. Will man bloss

Pannekoek, Proc. Amst. Ak. 6 (1903), p. 42; Versl. (1903), p. 68; Liénard, Journ. d. phys. (4) 2 (1903), p. 677.

45) Maxwell, Papers 2, p. 56; Phil. mag. (4) 35 (1868), p. 197.

46) Boltzmann, Wien. Ber. (2) 66 (1872), p. 324.

das *Maxwell'sche* Geschwindigkeitsverteilungsgesetz beweisen, so kann man sie natürlich dadurch vereinfachen, dass man die äusseren Kräfte weglässt und f von x, y, z unabhängig annimmt.

Aus der Gleichung (21) lässt sich der Beweis liefern, dass die Grösse

$$(22) \quad H = \int f \log f \, dx \, dy \, dz \, d\xi \, d\eta \, d\zeta$$

durch die fortschreitende Bewegung der Moleküle und durch die äusseren Kräfte gar nicht geändert wird, sobald die Gestalt des das Gas umschliessenden Gefässes unverändert bleibt. \log bedeutet den natürlichen Logarithmus, die Integration ist so wie in dem letzten Gliede der Formel (21) über alle möglichen Werte der Variablen zu erstrecken. Hat man es mit einem Gasgemische zu thun, so tritt an die Stelle der durch Gleichung (22) gegebenen Grösse H eine Summe gleichgebauter, auf jede einzelne Gasart sich beziehender Glieder. Bezüglich der Veränderung, welche H durch die Bewegung der Gefässwände erleidet, vgl. *Boltzmann*, Gastheorie 1, p. 126.

Die Veränderung der Grösse H infolge der Zusammenstösse der Moleküle stellt bei unveränderlichen Gefässwänden überhaupt die gesamte Veränderung dieser Grösse dar. Man findet für dieselbe mit Hilfe der Gleichung (21) zunächst den Ausdruck

$$\frac{dH}{dt} = \int \log f (f_2 f_3 - f f_1) V b \, d\omega \, d\omega_1 \, db \, d\varepsilon.$$

Hierbei wurde zur Abkürzung $d\omega$, $d\omega_1$ für $dx \, dy \, dz$, $d\xi \, d\eta \, d\zeta$ und $d\xi_1 \, d\eta_1 \, d\zeta_1$ geschrieben. Die Integration ist wieder über alle möglichen Werte der Variablen zu erstrecken. Vertauscht man einmal die Rollen der beiden zusammenstossenden Moleküle, dann in beiden Fällen den Beginn und das Ende des Zusammenstosses, so kann man unter Benutzung des in voriger Nummer entwickelten Funktionaldeterminantensatzes der Gastheorie diesen Ausdruck in drei andere transformieren, welche sich nur dadurch vom ursprünglichen unterscheiden, dass an Stelle von $\log f$ tritt $\log f_1$ respektive $-\log f_2$ oder $-\log f_3$. Setzt man $\frac{dH}{dt}$ gleich dem arithmetischen Mittel dieser vier gleichen Ausdrücke, so folgt

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \int [\log (f f_1) - \log (f_2 f_3)] \cdot (f_2 f_3 - f f_1) V b \, d\omega \, d\omega_1 \, db \, d\varepsilon.$$

Da dieser Ausdruck wesentlich negativ ist, so kann die Grösse H nur abnehmen, und da sie nicht $-\infty$ werden kann, so muss sie sich einem Minimumwerte nähern, für welchen für alle möglichen Zusammenstösse

$$(23) \quad f f_1 = f_2 f_3$$

sein muss, wozu für ein Gasgemisch noch analoge Gleichungen für die Zusammenstösse verschiedener Moleküle treten. Dieser Minimumwert von H entspricht dem Wärmegleichgewicht. Das H -Theorem wird entwickelt von Boltzmann⁴⁷⁾ und Lorentz⁴⁸⁾.

12. Konsequenzen des H -Theorems. Aus der Gleichung (23) folgt unmittelbar das Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz und für ein Gasgemisch die Gleichheit der mittleren lebendigen Kraft der Moleküle je zweier Gasarten.

Sobald äussere Kräfte wirken, folgt zudem aus der Gleichung (21), in welcher für den Fall des Wärmegleichgewichtes $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ wird und welche für alle möglichen Werte von ξ , η , ζ erfüllt sein muss, dass die Dichte in jedem Volumelement denjenigen Wert annimmt, welcher den gewöhnlichen aerostatischen Gleichungen entspricht (für ein schweres Gas der Formel für das barometrische Höhenmessen), und dass sich bei einem Gasgemische jedes Gas unabhängig vom andern verteilt. In jedem Volumelemente aber ist unabhängig von den äusseren Kräften jede Bewegungsrichtung eines Moleküles gleich wahrscheinlich, und es herrscht die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung, wobei die mittlere lebendige Kraft eines Moleküles (die Temperatur) an allen Stellen des Gases und für alle Moleküle gleich ist. In einem speziellen Falle wurde dies schon von Maxwell⁴⁹⁾ nachgewiesen. Über die Berechnung des Wärmegleichgewichtes in einem schweren Gase vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie ist eine ausgebreitete Litteratur vorhanden⁵⁰⁾.

Die Sätze über das Wärmegleichgewicht von Gasen hat Bryan⁵¹⁾ benützt, um den gastheoretischen Beweis des Avogadro'schen Gesetzes zu vervollständigen. Er denkt sich zwei ebene Wände A und B . Zwischen beiden befindet sich ein Gemisch zweier Gase. B übt auf

47) Boltzmann, Wien. Ber. (2) 66 (1872), p. 296; Gastheorie 1, p. 124.

48) Lorentz, Wien. Ber. (2) 95 (1887), p. 127; Amsterd. Versl. 5 (1896), p. 252.

49) Maxwell, Papers 2, p. 75; Phil. mag. (4) 35 (1868), p. 215.

50) Loschmidt, Wien. Ber. 73 (1876), p. 128 und 136; 75 (1877), p. 287; 76 (1878), p. 209; Robida, Zeitschr. Math. Phys. 1864, p. 218; Clausius, Zeitschr. Math. Phys. 1864, p. 376; Guthrie, Nature 8 (1873), p. 67, 486; Hansemann, Ann. Phys. Chem. Suppl. 6 (1874), p. 417; Murphy, Nature 12, p. 26; Houlléville, Journ. de phys. (3) 4 (1895), p. 130; Ritter, Zahlreiche Monographien und Abhandl. in Ann. Phys. Chem. speziell über die Atmosphären der Himmelskörper; F. M. Ewener, Ann. Phys. 7 (1902), p. 683.

51) Bryan, Wien. Ber. (2) 103, p. 1127.

die Moleküle des einen und A auf die Moleküle des anderen Gases eine bei unendlicher Annäherung unendlich gross werdende Abstossung aus, so dass rechts von B nur Moleküle der zweiten und links von A nur solche der ersten Gasart vorhanden sein können, während B für die Moleküle der zweiten und A für die der ersten Gasart permeabel ist. Die Schicht zwischen A und B ist dann ein mechanisches Bild einer zwei Gase trennenden wärmeleitenden Wand, für welche die Gleichheit der mittleren lebendigen Kraft beider Molekulgattungen aus den gastheoretischen Sätzen bewiesen werden kann.

13. Die Entropie. Berechnet man den Ausdruck H für ein im Wärmegleichgewicht befindliches einfaches oder zusammengesetztes Gas, so findet man, abgesehen von einem konstanten negativen Faktor und einem konstanten Addenden, einen Ausdruck, welcher mit der Grösse identisch ist, die man in der Wärmetheorie als die Entropie des betreffenden Gases bezeichnet. Der Satz also, dass durch alle Naturvorgänge die Entropie eines abgeschlossenen Systems nur zunehmen kann, ist vom gastheoretischen Standpunkte aus identisch mit dem Satze, dass die Grösse H für beliebige in Bewegung begriffene und diffundierende, fest umgrenzte Systeme von Gasen nur abnehmen kann.

Dieser Satz erhält noch eine Illustration durch die folgenden Betrachtungen⁵²⁾. Wir nehmen an, wir hätten eine gegebene, sehr grosse, aber endliche lebendige Kraft L unter eine sehr grosse, aber endliche Zahl N von Molekülen (materiellen Punkten oder nicht rotierenden Kugeln) zu verteilen. Wir betrachten es als gleich mögliche Fälle, dass die Komponenten der Geschwindigkeit eines bestimmten Moleküles in den Koordinatenrichtungen zwischen den Grenzen

$$0 \text{ und } \varepsilon, \quad 0 \text{ und } \varepsilon, \quad 0 \text{ und } \varepsilon$$

oder

$$0 \text{ und } \varepsilon, \quad 0 \text{ und } \varepsilon, \quad \varepsilon \text{ und } 2\varepsilon \text{ u. s. w.}$$

liegen. Die Anzahl der Moleküle, die sich im ersten Falle befinden, bezeichnen wir mit ω_{000} , die Anzahl derjenigen, welche sich im zweiten Falle befinden, mit ω_{001} u. s. w. Sind die Werte von ω_{000} , ω_{001} gegeben, so sagen wir, es ist eine bestimmte Geschwindigkeitsverteilung G im Gase gegeben.

Jede Geschwindigkeitsverteilung kann in verschiedener Weise hergestellt werden, je nachdem sich die einen oder anderen Moleküle

⁵²⁾ Vgl. Boltzmann, Wien. Ber. (2) 76, Oktober 1877; Gastheorie 1, p. 38; Wien. Ber. (2) 76 (1877), p. 373; vgl. auch das zit. Lehrbuch von Jeans.

unter den ω_{000} oder ω_{001} u. s. w. Molekülen befinden, und da es als gleich möglich betrachtet wurde, dass sich ein bestimmtes Molekül unter den ω_{000} oder ω_{001} u. s. w. Molekülen befindet, so ist die Anzahl der gleich möglichen Fälle, unter denen die Geschwindigkeitsverteilung G eintritt (die Wahrscheinlichkeit dieser Geschwindigkeitsverteilung) gleich der Zahl, welche angiebt, wievielmals sich n Elemente so in Gruppen verteilen lassen, dass der ersten Gruppe ω_{000} , der zweiten ω_{001} Elemente u. s. w. angehören. Diese Anzahl ist aber gleich

$$(24) \quad \frac{N!}{\omega_{000}! \omega_{001}! \dots}$$

Wir wollen nun ω_{000} , ω_{001} u. s. w. als sehr grosse Zahlen betrachten und für die Faktorielle die bekannte Annäherungsformel gebrauchen. Ferner führen wir statt ω wieder die Bezeichnung $f(\xi \eta \zeta)$ ein, welche Funktion wir vorläufig unabhängig von x, y, z voraussetzen. Dann geht der allein veränderliche Nenner des Ausdruckes (24), abgesehen von einem konstanten Faktor und Addenden, in den durch die Gleichung (22) der Nr. 12 gegebenen Ausdruck H über. Da aber der Ausdruck (24) die Wahrscheinlichkeit der betreffenden Zustandsverteilung angiebt, so besagt der in Nr. 12 entwickelte Satz, dass der Ausdruck H nur abnehmen kann, nichts anderes, als dass die Zustandsverteilung stets von einer unwahrscheinlicheren zu einer wahrscheinlicheren übergeht und dass die Entropie mit dem Ausdrucke der Wahrscheinlichkeit für die betreffende Zustandsverteilung identisch ist.

Man würde daher irren, wenn man glauben würde, die *Maxwell'sche* Zustandsverteilung sei ein exzeptioneller Zustand. Sobald man vielmehr ganz dem Zufalle überlassen die Geschwindigkeiten bald so, bald so unter den Molekülen verteilt, so werden bei weitem die meisten Verteilungsarten den Charakter der *Maxwell'schen* an sich tragen und nur verhältnismässig ausserordentlich wenige in bemerkbarer Weise davon abweichen. Dies ist eben die Ursache, warum der Wahrscheinlichkeit gemäss die *Maxwell'sche* Zustandsverteilung eintritt und sich durch enorm lange Zeit erhält.

Analoges findet man bei der Methode der kleinsten Quadrate. Die *Gauss'sche* Fehlerverteilung ist keineswegs eine exzeptionelle, die infolge besonderer Ursachen eintritt, sondern es führen vielmehr bei weitem die meisten Anordnungen der Elementarfehler zum *Gauss'schen* Gesetze, und nur ganz wenige exzeptionelle Verteilungen der Elementarfehler führen auf wesentlich abweichende Fehlergesetze.

Das H -Theorem lässt sich bedeutend verallgemeinern und auf

14. Einwendungen gegen die Anwendung der Statistik auf die Gastheorie. 519

mechanisch viel komplizierter gebaute Systeme übertragen, wie wir zum Schlusse der Nr. 28 sehen werden. Es hat daher den Anschein, dass die Einseitigkeit des Verlaufes aller Naturvorgänge überhaupt darin begründet ist, dass die Zustände immer von unwahrscheinlicheren zu wahrscheinlicheren übergehen.

Die Beziehung zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit zeigt sich im *Gibbs'schen Paradoxon*⁵³⁾, dass die Entropie eines Gemisches zweier sehr ähnlicher Gase plötzlich viel grösser ist, wenn beide Gase vollständig gleich sind.

14. Einwendungen gegen die Anwendung der Statistik auf die Gastheorie. Die Beweise des *Maxwell'schen* Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes sind keineswegs so aufzufassen, als ob sich aus den Bewegungsgleichungen der Mechanik allein beweisen liesse, dass sich der Zustand einer endlichen Zahl von Gasmolekülen, die sich in einem von absolut elastischen Wänden umschlossenen Raume befinden, wie immer ihr Anfangszustand beschaffen gewesen sein mag, mit mathematischer Notwendigkeit einem stationären Endzustande nähern müssten, der dann in alle Ewigkeit fortbesteht.

Dass dies nicht möglich ist, folgt, wie mehrmals hervorgehoben⁵⁴⁾ wurde, schon daraus, dass das Gas alle Zustände genau in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen müsste, wenn in einem Zeitmomente die Richtungen der Geschwindigkeiten aller Moleküle umgekehrt würden, ohne Änderung ihrer Grösse.

*Poincaré*⁵⁵⁾ folgert es aus der vollkommenen Symmetrie der Bewegungsgleichungen der Mechanik, bezüglich der positiven und negativen Zeit, welche sie zur Erklärung eines einseitigen Verlaufes der Naturvorgänge ungeeignet mache.

Zum gleichen Resultate gelangt *Zermelo*⁵⁶⁾ durch die folgenden Betrachtungen:

Wie wir in Nr. 27 sehen werden, besagt der *Liouville'sche* Satz, dass, wenn unendlich viele mechanische Systeme von unendlich nahe

53) *Gibbs*, Thermodynam. Studien, Leipzig 1892, p. 196; *Wiedeburg*, Ann. Phys. Chem. 53 (1894), p. 684.

54) *Breton*, Mondes 2 (1875), p. 38; *Loschmidt*, Wien. Ber. (2) 73 (1876), p. 139; *Boltzmann*, Wien. Ber. (2) 76, 11. Januar 1877. Zahlreiche Briefe in *Nature* 51 vom 26. Okt. 1894 bis 18. April 1895, besonders *Burbury*, 22. Nov. 1894, *Boltzmann*, 28. Febr. 1895; *Culverwell*, Phil. mag. (5) 30, p. 59.

55) *Poincaré*, Paris C. R. 108 (1889), p. 550; Thermodynamique, p. 422.

56) *Zermelo*, Ann. Phys. Chem. 57 (1896), p. 485; 59 (1896), p. 793; Phys. Zeitschr. 1 (1900), p. 317; *Boltzmann*, Ann. Phys. Chem. 57 (1896), p. 773; 60 (1897), p. 392.

liegenden Anfangsbedingungen ausgehen, das Produkt der Differentiale der Koordinaten und Momente, welches angiebt, zwischen welchen Grenzen diese eingeschlossen sind, seine Grösse mit der Zeit nicht ändert. Daraus schliesst *Poincaré* bei Behandlung gewisser mit dem Dreikörperprobleme in Verbindung stehender Fragen, dass, spezielle Fälle ausgenommen, ein beliebiges mechanisches System, welches sich so bewegt, dass alle seine Koordinaten und Momente stets innerhalb endlicher Grenzen liegen, in genügend langer Zeit immer wieder einmal beliebig nahe seinem Anfangszustande kommen muss, ferner dass dies in entsprechend langer Zeit zum zweiten Male u. s. w. geschehen muss⁵⁷⁾.

Diesen Satz verwendet *Zermelo*, um zu beweisen, dass sich ein System einer endlichen Zahl von Molekülen, die in einem starren unveränderlichen Gefäss eingeschlossen sind, überhaupt nicht einem stationären Endzustande nähern kann, sondern immer wieder periodisch dieselben Zustände durchlaufen muss.

So sehr diese Betrachtungen im Stande sind, den eigentlichen Sinn der Sätze der kinetischen Gastheorie in ein klares Licht zu setzen, so bilden sie doch keineswegs eine Widerlegung dieser Sätze, welche ja bloss Sätze der Wahrscheinlichkeitsrechnung sind. Dass ein abgeschlossenes System einer sehr grossen aber endlichen Zahl mechanischer Elemente, wenn die Bewegungsdauer desselben beliebig ausgedehnt wird, einmal wieder sehr unwahrscheinliche Zustände annehmen muss, ist keine Widerlegung der gastheoretischen Sätze, sondern folgt vielmehr aus diesen selbst, da für ein abgeschlossenes System einer endlichen Zahl materieller Punkte die Wahrscheinlichkeit, dass dasselbe einen beliebigen, vom Wärmegleichgewichte abweichenden Zustand annimmt, zwar enorm klein, aber niemals mathematisch gleich Null sein kann.

Der Zustand des Wärmegleichgewichtes zeichnet sich bloss dadurch aus, dass die bei weitem meisten Arten der Verteilung der lebendigen Kraft unter den mechanischen Elementen sich unter ihm subsumieren, während die anderen Zustände seltene, exzeptionelle sind. Nur aus diesem Grunde nähert sich, abgesehen von einzelnen Ausnahmen, jeder anfangs exzeptionelle Zustand, nach vor- und rückwärts verfolgt, dem des Wärmegleichgewichtes und verbleibt dann darin während einer enorm langen, aber nicht mathematisch unendlichen Zeit, wenn die Anzahl der mechanischen Elemente nicht mathematisch unendlich gross ist.

57) Vgl. Boltzmann, Wien. Ber. (2^a) 106 (1897), p. 12.

In rein mathematischer Beziehung besteht also der vollste Einklang zwischen den Grundgleichungen der Gastheorie und dem von *Zermelo* entwickelten Satze, und letzterer könnte nur dann eine Widerlegung der Gastheorie bilden, wenn daraus folgen würde, dass z. B. eine Entmischung diffundierter Gase in beobachtbarer Zeit zu erwarten wäre.

Man darf sich aber nicht vorstellen, als ob aus *Zermelo's* Theorie folgen würde, dass zwei diffundierende Gase sich etwa alle Tage ein paar mal mischen und wieder entmischen. Die Zeit, innerhalb welcher wieder eine beobachtbare Entmischung zu erwarten wäre, ist vielmehr so beruhigend gross, dass jede Möglichkeit der Beobachtung eines solchen Vorganges ausgeschlossen ist. Diese Zeit ist von der Grössenordnung derjenigen, innerhalb deren nach den Wahrscheinlichkeitsgesetzen durchschnittlich einmal zu erwarten wäre, dass alle Häuser einer grossen Stadt an demselben Tage in Brand geraten, und man würde sich täuschen, wenn man meinen würde, eine solche Unwahrscheinlichkeit sei praktisch von der Unmöglichkeit irgendwie verschieden ⁵⁸⁾.

Theoretisch allerdings erfährt dadurch der zweite Hauptsatz (der Satz von der Irreversibilität der Naturvorgänge) eine besondere Beleuchtung. Man gewinnt hiervon, sowie von der Beziehung der *H*-Theorems zur zeitlichen Umkehrbarkeit aller mechanischen Vorgänge am besten eine Anschauung, wenn man mit *Boltzmann* ⁵⁹⁾ die *H*-Kurve konstruiert, das heisst, wenn man die Zeit als Abszisse und die dazu gehörigen Werte der Grösse *H* für eine sehr grosse endliche Zahl abgeschlossener Gasmoleküle als Ordinaten aufträgt. Die Ordinaten dieser Kurve sind stets durch enorm lange Strecken fast genau gleich dem Minimumwert von *H*, nur enorm selten treten grössere Differenzen (Buckeln der *H*-Kurve) auf, und zwar ist jeder Buckel wieder enorm seltener, wenn er nur ein klein wenig grösser ist.

Wenn man daher von einem Werte von *H* ausgeht, der erheblich grösser als ein Minimumwert ist, so wird man sich höchstwahrscheinlich, sowohl wenn man in der Richtung der positiven als in der Richtung der negativen Seite fortschreitet, bald wieder einem Minimumwerte von *H* nähern, der dann enorm lange bestehen bleibt.

Will man sich die gesamte Welt unter diesem Bilde vorstellen, so kann man, wenn man die Dauer derselben sich beliebig lange vorstellt, annehmen, dass hier und da gewisse Partien derselben erheb-

58) Lord Kelvin, Edinb. Soc. 8 (1873), p. 325; Nature 9, p. 441.

59) Boltzmann, Math. Ann. 50 (1898), p. 325.

lich vom Wärmegleichgewichte entfernt sind. Während sie sich dann diesem nähern, geschehen für die Bewohner derselben alle Vorgänge irreversibel und es scheint denselben die positive und negative Zeitrichtung unterschieden, während sie es für die Welt als ganzes nicht ist. Die statistische Methode zeigt also, dass Irreversibilität der Vorgänge in einem gegenüber der ganzen Welt kleinen Teile derselben, bei speziellen Anfangsbedingungen auch in der ganzen Welt, mit der Symmetrie der mechanischen Gleichungen gegenüber der positiven und negativen Zeitrichtung sehr wohl verträglich ist. Ausführlich verbreiten sich hierüber *Bertrand* und *Poincaré* in ihren Büchern über Wahrscheinlichkeitsrechnung. Vgl. das Zitat 26).

C. Reibung, Wärmeleitung und Diffusion.

15. Verschiedene Mittelwerte⁶⁰⁾. Aus der Formel (18) folgt sofort für die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit, für welche die Geschwindigkeit zwischen den Grenzen c und $c + dc$ liegt, der Ausdruck

$$(25) \quad \varphi(c) dc = 4\pi A e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} c^2 dc.$$

Die Gesamtanzahl aller Moleküle in der Volumeneinheit aber ist

$$(25a) \quad n = \int_0^{\infty} \varphi(c) dc = A \sqrt{\frac{\pi^3}{\alpha^3}}.$$

Der Mittelwert irgend einer Potenz der Geschwindigkeit ist

$$(26) \quad \bar{c^a} = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} c^a \varphi(c) dc.$$

Der Mittelwert des Produktes dreier beliebiger Potenzen der Geschwindigkeitskomponenten aber ist

$$(27) \quad \overline{\xi^a \eta^b \zeta^c} = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \xi^a \eta^b \zeta^c f(\xi \eta \zeta) d\xi d\eta d\zeta.$$

Nach Einsetzung der Werte (18) und (25) für die Funktionen φ und f können die Integrationen ohne Schwierigkeit ausgeführt werden. Es ergibt sich, dass man nicht hat $\bar{c^2} = (\bar{c})^2$, ebensowenig $\overline{\xi^4 \cdot \eta^2} = \bar{\xi^2} \cdot \bar{\xi^2} \eta^2$ u. s. w. Das hier definierte Mittel ist das sogenannte

60) Vgl. ausser den Abhandlungen *Maxwell's* und den Lehrbüchern: *Meyer*, *Theoria gasorum*, Breslau Dissert. 1866.

statistische, welches man erhält, wenn man für jedes zu einer bestimmten Zeit in der Volumeneinheit vorhandene Molekül den betreffenden Wert z. B. c^α bildet und aus allen diesen Werten das Mittel nimmt. Das *historische* Mittel dagegen ist dadurch definiert, dass man ein einziges Molekül während einer langen Zeit t betrachtet und für dasselbe das Integral

$$\frac{1}{t} \int_0^t c^\alpha dt$$

bildet. Da sich durchschnittlich alle Moleküle gleich verhalten, so haben für den stationären Zustand beide Mittel denselben Wert.

Unter der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit versteht man diejenige ($c = \alpha$), für welche die Funktion $\varphi(c)$ der Gleichung (25) den grössten Wert hat, und es verdient bemerkt zu werden, dass für diese Geschwindigkeit nicht auch der wahrscheinlichste Wert der lebendigen Kraft eintritt. Denn bei Berechnung der ersteren denkt man sich dc , bei Berechnung der letzteren aber dx konstant, wobei $x = \frac{1}{2} m c^2$ die lebendige Kraft des Moleküles ist. Die Anzahl der Moleküle, für welche die lebendige Kraft zwischen x und $x + dx$ liegt, wäre also

$$\frac{4\sqrt{2}\pi}{m\sqrt{m}} A e^{-\frac{2x}{m\alpha^2}} \sqrt{x} dx$$

und die wahrscheinlichste lebendige Kraft ist daher diejenige, für welche die Funktion

$$\sqrt{x} e^{-\frac{2x}{m\alpha^2}}$$

ein Maximum wird. Dies tritt für $x = \frac{1}{4} m \alpha^2$, daher $c = \frac{\alpha}{\sqrt{2}}$ ein.

Seien in demselben Gefässe zwei Systeme von Molekülen (Gasarten) vorhanden. Für das erste sei die Geschwindigkeitsverteilung durch die Formel (18), für das zweite durch eine analoge gegeben, in welcher an Stelle der Konstanten α und n (Gl. (25a)) andere, etwa β und n_1 treten. Dann findet Maxwell⁶¹⁾ für die Anzahl der Molekülpaaire in der Volumeneinheit, von denen das eine der ersten, das andere der zweiten Gasart angehört und für welche die Differenz der Geschwindigkeitskomponenten in der Abszissenrichtung zwischen u und $u + du$ liegt, den Ausdruck

$$\frac{n n_1}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2} \sqrt{\pi}} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2 + \beta^2}} du.$$

61) Maxwell, Papers 1, p. 382; Phil. mag. (4) 19 (1860), p. 24.

Daraus ergibt sich für die mittlere relative Geschwindigkeit zwischen je einem Paare von Molekülen, von denen das eine der einen, das andere der anderen Gasart angehört, der Wert

$$(28) \quad \bar{r} = \sqrt{\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2},$$

wobei \bar{c}_1 die mittlere Geschwindigkeit eines Moleküles der ersten, \bar{c}_2 eines Moleküles der zweiten Gasart ist. Wenn beide Moleküle derselben Gasart angehören, so ist die mittlere relative Geschwindigkeit

$$(29) \quad \bar{r} = \bar{c} \sqrt{2}.$$

Für die Wahrscheinlichkeit, dass bei einem einfachen Gase für ein willkürlich herausgegriffenes Molekül die relative Geschwindigkeit zu einem gegebenen, die Geschwindigkeit c besitzenden Moleküle zwischen r und $r + dr$ liegt, findet *Maxwell*⁶²⁾ den Ausdruck

$$\frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}} \frac{r}{c} \left(e^{-\frac{(r-c)^2}{\alpha^2}} - e^{-\frac{(r+c)^2}{\alpha^2}} \right) dr.$$

Durch Multiplikation mit r und Integration von $r = 0$ bis $r = \infty$ findet man für den Mittelwert der verschiedenen relativen Geschwindigkeiten, welche ein mit der Geschwindigkeit c im Gase bewegtes Molekül gegen die verschiedenen übrigen Moleküle des Gases hat, den Wert

$$(30) \quad \bar{r}_c = \frac{\alpha}{c \sqrt{\pi}} \psi \left(\frac{c}{\alpha} \right),$$

wobei

$$(31) \quad \psi(x) = x e^{-x^2} + \frac{1+2x^2}{x} \int_0^x e^{-y^2} dy$$

ist.

16. Die mittlere Weglänge. Diese für die Gastheorie so wichtige Grösse wurde zuerst von *Clausius*⁶³⁾ berechnet. Dieselbe lässt sich aber nur dann in einfacher Weise definieren, wenn man die Gas-moleküle als vollkommen elastische Kugeln betrachtet. Es bewege sich ein Molekül mit der fortwährend gleichen Geschwindigkeit c in einem Raume, in welchem sehr viele Moleküle von möglicherweise anderer Beschaffenheit, welche aber unter sich gleichartig sein sollen, unregelmässig verteilt sind. Letztere sollen alle ruhen, und es sollen von ihnen n auf die Volumeneinheit entfallen. Die Summe der Radien des bewegten und irgend eines der ruhenden Moleküle sei σ , der so-

62) *Maxwell*, Phil. mag. (4) 19. p. 26; Papers 1, p. 384.

63) *Clausius*, Ann. Phys. Chem. 105 (1858), p. 239; Phil. mag. (4) 17 (1859), p. 81; Ges. Abh. 2, p. 260.

genannte Radius der Abstandssphäre. Wir konstruieren um das Zentrum des bewegten Moleküles als Mittelpunkt eine Kugel vom Radius σ (die Abstandssphäre) und denken uns dieselbe mit dem Moleküle mitbewegt. Dann wird das bewegte Molekül in der Zeiteinheit durchschnittlich mit so vielen ruhenden zusammenstossen, als Mittelpunkte derselben in dem Raume liegen, den die vorangehende Halbkugelfläche der Abstandssphäre durchsetzt. Die Anzahl dieser Zusammenstösse ist:

$$(32) \quad \nu = \pi n \sigma^2 c.$$

Sind die anderen Moleküle, mit denen das eine zusammenstösst, ebenfalls bewegt, so ist für c die mittlere relative Geschwindigkeit \bar{c} zu setzen, es wird also

$$(33) \quad \nu = \pi n \sigma^2 \bar{c}.$$

Da von einem Zusammenstosse bis zum nächsten durchschnittlich die Zeit $\frac{1}{\nu}$ vergeht, so ist das Mittel der Wege, welche der Mittelpunkt eines stets mit der Geschwindigkeit c bewegten Moleküles von einem bis zum nächsten Zusammenstosse zurücklegt (die mittlere Weglänge),

$$(34) \quad \lambda_c = \frac{c}{\nu} = \frac{c}{\pi n \sigma^2 \bar{c}}.$$

Wenn sich das Molekül mit wechselnder Geschwindigkeit bewegt, so ist die mittlere Weglänge

$$(35) \quad \lambda = \frac{\bar{c}}{\nu} = \frac{\bar{c}}{\pi n \sigma^2 \bar{c}}.$$

Clausius berechnet l. c. die mittlere Weglänge eines Moleküles eines einfachen Gases unter der Voraussetzung, dass sich alle Moleküle mit derselben Geschwindigkeit in allen möglichen Richtungen des Raumes bewegen. Da dann, wie man leicht findet, $\bar{c} = \frac{3}{4} \bar{c}$ ist, so folgt

$$\lambda = \frac{3}{4\pi n \sigma^2}.$$

Herrscht unter den Molekülen die *Maxwell'sche* Geschwindigkeitsverteilung, so ist nach Formel (29) $\bar{c} = \bar{c} \sqrt{2}$, daher

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n \sigma^2},$$

wie zuerst *Maxwell* ^{63a)} zeigte.

Bewegt sich ein Molekül in einem Gemische zweier Gase, so erhält man entsprechend kompliziertere Formeln, da dann sowohl die Zusammenstösse mit den Molekülen derselben als auch mit denen der übrigen Gasarten in Rechnung zu ziehen sind ^{63b)}.

63^{a)} *Maxwell*, Papers 1, p. 387; Phil. Mag. (4) 19 (1860), p. 28.

63^{b)} *Maxwell* l. c. in Anm. 63^{a)}; *Boltzmann*, Gastheorie 1, p. 65 und 70.
Encyklop. d. math. Wissensch. V 1. 34

Im bisherigen ist die mittlere Weglänge stets folgendermassen definiert worden: Man betrachtet das ganze Gas während einer längeren Zeit und nimmt auf allen Wegen, welche entweder alle oder gewisse hervorgehobene Moleküle desselben von je einem Zusammenstosse bis zum nächsten zurücklegen, das Mittel. Wir können es (vgl. Nr. 15) als das historische oder vielleicht besser als das historisch-statistische bezeichnen. Als Beispiel, wie oft der Begriff des Mittels kein eindeutiger ist, seien noch zwei andere von *Tait*⁶⁴⁾ vorgeschlagene Definitionen der mittleren Weglänge erwähnt. Die erste geht dahin, dass man das Gas in einem bestimmten Zeitmomente betrachtet, für jedes Molekül desselben den Weg notiert, den es von dem diesem Zeitmomente nächstvorhergehenden bis zu dem zunächst auf ihn folgenden Zusammenstosse zurücklegt und aus allen diesen Wegen das Mittel nimmt (statistisches Mittel). Die zweite von *Tait* vorgeschlagene Definition geht dahin, dass man die mittlere Geschwindigkeit aller Moleküle mit der Zeit multipliziert, die im Mittel von einem Zusammenstosse bis zum nächsten vergeht. Die nach den beiden letzteren Methoden erhaltenen mittleren Weglängen sind von derselben Grössenordnung, wie die früher berechnete, nur der numerische Koeffizient ist ein wenig verschieden. Für die in der Gastheorie erforderlichen Entwicklungen ist wohl nur die ursprünglich angegebene Definition der mittleren Weglänge von Wichtigkeit.

Der Umstand, dass die Zeit, in welcher durchschnittlich der nächste Zusammenstoss eines Moleküles eintritt, dieselbe bleibt, ob das Molekül soeben zusammengestossen ist oder sich schon länger ohne Zusammenstoss bewegt, entspricht ganz der Thatsache, dass die Wahrscheinlichkeit, dass eine Lottonummer gezogen wird, dadurch nicht erhöht wird, wenn sie schon längere Zeit nicht gezogen wurde. Analoges gilt für die Wahrscheinlichkeit des Zeitmomentes, in welchem ein Molekül den nächstvorhergehenden Zusammenstoss erfährt⁶⁵⁾.

Es sei zu Anfang der Zeit n_0 die Gesamtanzahl der Moleküle eines Gases oder die Zahl derjenigen Moleküle, welche gewisse beschränkende Bedingungen erfüllen, und es sollen von diesen Molekülen in der Zeiteinheit ν mit anderen zum Zusammenstosse gelangen; ferner sei n die Zahl derjenigen dieser Moleküle, welche während einer gegebenen Zeit t noch nicht mit anderen zum Zusammenstosse gelangt sind. Dann ist^{65a)}

$$dn = -\nu dt, \quad n = n_0 e^{-\nu t}$$

64) *Tait*, Edinb. Proc. 15 (1888), p. 225; Edinb. Trans: 33, p. 74.

65) *Clausius*, Gastheorie, p. 209; *Boltzmann*, Gastheorie 1, p. 71.

65a) *Clausius*, Gastheorie, p. 71.

Wir setzen bei Berechnung der mittleren Weglänge voraus, dass sich die Anzahl der Molekülmittelpunkte, welche sich in dem von der vorderen Hälfte der Abstandssphäre des bewegten Moleküles durchsetzten Raume Ω befinden, zur gesamten Anzahl der Moleküle des Gases verhält, wie das Volumen Ω zum gesamten Volumen V des Gases. Dies ist nicht mehr genau richtig, wenn die Summe der Abstandssphären aller Moleküle nicht gegenüber V verschwindet. Man muss dann vielmehr in der Proportion von V die Summe S der Abstandssphären aller Moleküle abziehen, von Ω dagegen muss die Summe T derjenigen Teile dieses Raumes, welche von Abstandssphären anderer Moleküle erfüllt sind, abgezogen werden. Der Quotient $\Omega - T : V - S$ giebt dann die Wahrscheinlichkeit, dass der Mittelpunkt eines Moleküles in dem Raume Ω liegt. Für die unter Berücksichtigung dieses Umstandes korrigierte mittlere Weglänge findet Clausius⁶⁶⁾ unter der Annahme, dass die Korrektion klein ist, den Ausdruck

$$\frac{\bar{c}}{n\pi\sigma^2\sqrt{\pi}} \left(1 - \frac{5}{12} \pi n \sigma^3\right).$$

Denselben Wert hat später Jäger⁶⁷⁾ auf anderem Wege gefunden. Van der Waals⁶⁸⁾, Korteweg⁶⁹⁾, Meyer⁷⁰⁾ fanden früher andere Werte. Vgl. auch Kool⁷¹⁾, Jeans⁷²⁾.

Eine Korrektion der mittleren Weglänge, welche durch Berücksichtigung des Einflusses der das Gas umgebenden Wände bedingt ist, berechnet Clausius l. c. p. 66. Eine Korrektion wegen Einflusses der Kohäsionskräfte wurde von Sutherland⁷³⁾ berechnet. Die Korrektion der Formel für den Druck wegen endlicher Grösse der Moleküle und Kohäsionskräfte siehe Nr. 29.

17. Maxwell's erste Berechnung des typischen Falles der inneren Reibung, Wärmeleitung und Diffusion. Die Berechnung dieser drei für die Beobachtung so wichtigen Vorgänge bildet ein Hauptobjekt der Gastheorie. Man begann mit der Berechnung der einfachsten zur Definition der betreffenden Naturkonstanten dienenden

66) Clausius, Gastheorie, p. 63.

67) Jäger, Wien Ber. 105 (1896), p. 97.

68) van der Waals, Continuität; vgl. auch Kohnstamm, Amsterd. Proc. 23, April 1904.

69) Korteweg, Arch. Néerl. 12 (1877), p. 13.

70) Meyer, Gastheorie, 2. Aufl., p. 78.

71) Kool, Soc. Vaudoise (3) 28 (1892), p. 211.

72) Jeans, Phil. mag. (6) 8 (1904), p. 700.

73) Sutherland, Phil. mag. (5) 36 (1893), p. 507.

Fälle (der einfachsten typischen Fälle). Diese wurde für alle drei in Rede stehenden Vorgänge zuerst von *Maxwell*⁷⁴⁾ durchgeführt, allerdings unter manchen die Rechnung vereinfachenden nicht mathematisch strengen Annahmen. *Maxwell* betrachtet zuerst den typischen Fall der inneren Reibung, welcher durch folgende Bedingungen bestimmt ist: In einem Gase habe jede der xy -Ebene parallele Schicht eine der Abszissenrichtung parallele sichtbare Geschwindigkeit u , welche eine lineare Funktion der z -Koordinate der betreffenden Schicht etwa gleich az ist. Er prüft jedes Molekül darauf, in welcher Schicht es das letzte Mal zum Zusammenstosse gelangte (von welcher Schicht es ausgesandt wurde), und in welcher Schicht es dann wieder zum Zusammenstosse gelangt. Er nimmt an, dass es immer dasjenige in der Abszissenrichtung geschätzte Bewegungsmoment von der ersteren Schicht zur letzteren überträgt, welches ihm zukäme, wenn es die sichtbare Geschwindigkeit u der ersteren Schicht hätte. Indem er die Rechnung so durchführt, als ob bei der Molekularbewegung alle Moleküle ihre mittlere Geschwindigkeit hätten, findet er für das gesamte durch eine der xy -Ebene parallele Ebene vom Flächeninhalte 1 hindurchgetragene Bewegungsmoment, welches durch a dividiert den Reibungskoeffizienten η liefert, denjenigen Wert, der mit unbedeutenden Modifikationen noch heute allgemein angenommen wird (vgl. Gleichung (38)).

Unter analogen Vereinfachungen berechnet *Maxwell* an derselben Stelle auch den Wärmeleitungskoeffizienten eines Gases und die Diffusion zweier Gase, sowohl die direkte als auch die durch eine poröse Scheidewand und eine enge Öffnung.

18. Andere Berechnungen des typischen Falles der Reibung. Derselbe Wert der Reibungskonstante, ebenfalls ohne Berücksichtigung der *Maxwell*'schen Geschwindigkeitsverteilung, wurde noch mehrmals⁷⁵⁾ nach einer der *Maxwell*'schen ähnlichen Methode berechnet, doch wurde, abgesehen von anderen Verschiedenheiten, meist nicht untersucht, in welcher Schicht jedes Molekül wieder zum Zusammenstosse gelangt, sondern es wurden bloß alle durch eine bestimmte Fläche gehenden Moleküle auf die Schicht geprüft, von der sie ausgesandt wurden.

In einer späteren Berechnung von *O. E. Meyer*⁷⁶⁾, sowie nachher

74) *Maxwell*, Papers 1, p. 391; Phil. mag. (4) 19 (1860), p. 31.

75) *Stefan*, Wien Ber. (2) 65 (1872), p. 363; *Lang*, Wien Ber. (2) 64 (1871), p. 485; Ann. Phys. Chem. 145 (1872), p. 290; *O. E. Meyer*, Ann. Phys. Chem. 126 (1865), p. 589.

76) *O. E. Meyer*, Gastheorie, 1. Aufl., p. 320; 2. Aufl. 2, p. 102.

von Boltzmann⁷⁷⁾, Tait⁷⁸⁾, Clausius⁷⁹⁾ wurde dem Umstande, dass die Moleküle die verschiedensten Geschwindigkeiten haben, durch die Annahme Rechnung getragen, dass in jeder Schicht dieselbe Geschwindigkeitsverteilung herrscht, welche daselbst herrschen würde, wenn sich das ganze Gas mit der sichtbaren Geschwindigkeit dieser Schicht bewegen würde.

Mit einem ziemlich geringen Aufwande von Rechnung ergibt sich das in den zitierten Abhandlungen gefundene Resultat nach der folgenden Methode⁸⁰⁾. Wir verstehen unter Q irgend eine Eigenschaft der Moleküle, deren Mittelwert \bar{Q} für jedes Volumenelement einer der xy -Ebene parallelen Schicht gleich sein und eine lineare Funktion von z etwa az sein soll. Wir betrachten in der xy -Ebene ein Stück vom Flächeninhalte Eins. Die Anzahl der Moleküle, welche in der Zeiteinheit durch dasselbe so hindurchgehen, dass ihre Geschwindigkeit zwischen den Grenzen c und $c + dc$ liegt und mit der positiven z -Axe einen Winkel bildet, der zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt, ist

$$d\nu = \frac{c}{2} \varphi(c) dc \sin \vartheta d\vartheta.$$

Dabei ist $\varphi(c)dc$ die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit, deren Geschwindigkeit zwischen den oben definierten Grenzen liegt. Vorausgesetzt wird, dass bei Berechnung von $d\nu$ die für den Ruhezustand geltende Geschwindigkeitsverteilung an die Stelle der wirklichen gesetzt werden darf (vgl. Nr. 19). Nach einer in Nr. 17 gemachten Bemerkung ist der mittlere Weg, den jedes der $d\nu$ Moleküle von seinem letzten Zusammenstosse bis zum Durchgange durch die xy -Ebene zurückgelegt hat, gleich der durch Formel (34) gegebenen Grösse λ_c . Dieser Zusammenstoss erfolgte daher durchschnittlich in einer Schicht mit der z -Koordinate $\lambda_c \cos \vartheta$, und wenn wir annehmen, dass jedes Molekül den dort herrschenden Wert von G durch die xy -Ebene trägt, so tragen die $d\nu$ Moleküle durch diese Ebene den Gesamtbetrag

$$a\lambda_c \cos \vartheta d\nu$$

dieser Grösse hindurch. Wenn wir alle Geschwindigkeiten gleichsetzen, so ist für $\varphi(c)dc$ die Gesamtzahl n der Moleküle in der Volumeneinheit zu setzen. Integriert man nach ϑ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$ und beachtet, dass ein gleicher entgegengesetzt bezeichneter Betrag in der

77) Boltzmann, Wien Ber. (2) 84 (1881), p. 45.

78) Tait, Edinb. Trans. 33 (1867), p. 260.

79) Clausius, Gastheorie, p. 100.

80) Boltzmann, Gastheorie 1, p. 74.

entgegengesetzten Richtung hindurchgetragen wird, so ergibt sich für die Gesamtmenge der Eigenschaft Q , welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit getragen wird, der Wert:

$$(36) \quad \Gamma = \frac{1}{3} a c \lambda n.$$

Berücksichtigt man dagegen das Vorkommen aller möglichen Geschwindigkeiten, so hat man auch noch nach c zu integrieren und erhält

$$(37) \quad \Gamma_1 = \frac{1}{3} a \int_0^{\infty} c \lambda_c \varphi(c) dc.$$

Setzt man für Q das in der Abszissenrichtung geschätzte Bewegungsmoment mu und für die mittlere Geschwindigkeitskomponente u in dieser Richtung ax , so wird $\frac{\Gamma}{a}$ gleich der Reibungskonstante η und es folgt, wenn die Geschwindigkeiten aller Moleküle gleichgesetzt werden:

$$(38) \quad \eta = \frac{1}{3} c \lambda \rho.$$

Wenn wir das *Maxwell'sche* Geschwindigkeitsverteilungsgesetz annehmen wollen, so haben wir in Formel (37) für $\varphi(c)$ den Wert (25) zu substituieren und erhalten

$$(39) \quad \eta = k \bar{c} \lambda \rho,$$

wobei

$$(40) \quad k = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\infty} \frac{4x^3}{\psi(x)} e^{-x^2} dx.$$

$\psi(x)$ ist die in Nr. 17 durch Gleichung (31) definierte Funktion. Das in k vorkommende bestimmte Integral wurde von *Boltzmann*⁸¹⁾ und *Tait*⁸²⁾ durch mechanische Quadraturen berechnet. Es ergibt sich

$$k = 0,350271,$$

sodass die Werte (38) und (39) von η nur wenig verschieden sind. *O. E. Meyer* hat in der ersten Auflage seiner Gastheorie die Rechnung in etwas anderer Weise durchgeführt und ein etwas anders gebautes bestimmtes Integral erhalten; das von ihm in der zweiten Auflage, sowie von den anderen zitierten Autoren gefundene Integral aber ist mit dem in Gleichung (40) gegebenen identisch.

Schon *Boltzmann* hat l. c. betont, dass auch die Formel (39) für η keineswegs mathematisch exakt ist, da nach Gleichung (21) im

81) *Boltzmann*, Wien Ber. (2) 84 (1881), p. 45.

82) *Tait*, Edinb. Trans. 33 (1867), p. 277.

reibenden Gase eine von der *Maxwell'schen* etwas verschiedene Geschwindigkeitsverteilung herrschen muss und vermöge dieses Umstandes zum Reibungskoeffizienten Glieder hinzukommen, die von keiner geringeren Grössenordnung als die in Formel (39) berücksichtigten sind.

19. Andere Berechnung des typischen Falles der Wärmeleitung. Noch mannigfaltigere Resultate wurden bei Behandlung des typischen Falles der Wärmeleitung erhalten. *Clausius*⁸³⁾ hat denselben einer sehr umständlichen Rechnung unterzogen und dabei nachgewiesen, dass die ursprüngliche Formel *Maxwell's* nicht exakt sein kann, da aus derselben ein Massentransport durch das wärmeleitende Gas folgen würde. Es sind jedoch auch weder die *Clausius'sche* noch die andern in dieser Nummer besprochenen Formeln exakt⁸⁴⁾. Andere Berechnungen des typischen Falles der Wärmeleitung wurden ausgeführt von *Stefan*⁸⁵⁾, *Lang*⁸⁶⁾, *Rühlmann*⁸⁷⁾, *O. E. Meyer*⁸⁸⁾, *Tait*⁸⁹⁾ u. s. w., wobei fast jedesmal ein anderer numerischer Koeffizient erhalten wurde. Die *Maxwell'sche* Geschwindigkeitsverteilung wird dabei von *Meyer* und *Tait* berücksichtigt, doch gilt von der Art und Weise dieser Berücksichtigung das bei der inneren Reibung Gesagte.

Die gleiche Formel für den Wärmeleitungskoeffizienten erhält man in sehr einfacher Weise aus den Gleichungen (36) und (37), wenn man an Stelle von G den gesamten Wärmehalt, also die gesamte Energie eines Moleküles einsetzt. Dass möglicherweise die Energie der inneren Bewegung sich in anderer Weise als die der progressiven beteiligt, wurde von *Boltzmann*⁹⁰⁾ diskutiert.

20. Vergleich mit der Erfahrung. Aus Formel (6) kann zunächst die Quadratwurzel $\sqrt{\bar{c}^2}$ aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrate berechnet werden. Sie folgt für alle Gase beiläufig gleich der $1\frac{1}{2}$ fachen Schallgeschwindigkeit. Daraus folgt dann mittels des *Maxwell'schen* Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes die mittlere Geschwindigkeit \bar{c} . Aus dem experimentell bestimmbaren Werte des Reibungskoeffizienten lässt sich nach Formel (39) die mittlere Weg-

83) *Clausius*, Ann. Phys. Chem. 115 (1862), p. 1 = Ges. Abb. 2, p. 276; Gastheorie, p. 105.

84) *Kirchhoff*, Vorles. über math. Phys.: Theorie der Wärme, p. 210.

85) *Stefan*, Wien Ber. 47² (1863), p. 81.

86) *v. Lang*, Wien Ber. 64 (1871), p. 485; 65 (1872), p. 415.

87) *Rühlmann*, Handb. d. mech. Wärmetheorie, p. 198.

88) *O. E. Meyer*, Gastheorie, 1. Aufl., p. 187 u. 188; 2. Aufl. 2, p. 122

89) *Tait*, Edinb. Trans. 33, p. 261.

90) *Boltzmann*, Wien Ber. 72² (1875), p. 427.

länge eines Moleküles berechnen. Sie ergibt sich für Stickstoff beim Normalbarometerstand und 15° Celsius etwa gleich 0,00001 cm. Daraus kann der Durchmesser, also die Grösse eines Moleküles bestimmt werden, wenn man annimmt, dass sich die Moleküle in den tropfbaren Flüssigkeiten nahezu berühren, wenigstens sehr dicht gedrängt sind, wie dies *Loschmid*⁹¹⁾, *Lothar Meyer*⁹²⁾, *Stoney*⁹³⁾, *Lord Kelvin*⁹⁴⁾, *Jeans*⁹⁵⁾ thun. Derselbe ergibt sich für Stickstoff etwa gleich dem millionten Teil eines Millimeters. Diese Werte können dann wieder in die Formel für die Wärmeleitfähigkeit eingesetzt werden, wodurch sich ein mit der Erfahrung wenigstens qualitativ übereinstimmender Wert ergibt. Aus den Formeln (38) und (39) folgt, dass der Reibungskoeffizient bei konstanter Temperatur von der Dichte unabhängig ist, und dasselbe folgt auch für die Wärmeleitungskonstante aus der für diese geltenden Formel. Beide Resultate überraschten *Maxwell* sehr, wurden jedoch später durch die Erfahrung bestätigt. Freilich können sie nicht bis zur Dichte Null gelten; hier wird die Übereinstimmung mit der Erfahrung dadurch hergestellt, dass für sehr kleine Dichten die Reibungs- und Wärmeleitungsgesetze eine Modifikation erfahren, indem im ersteren Falle erhebliche Gleitung, im letzteren ein Temperatursprung auftritt. Vgl. *Kundt* und *Warburg*⁹⁶⁾, sowie *Smoluchowski*⁹⁷⁾. Diese Autoren behandeln das Problem sowohl experimentell als auch theoretisch.

Sowohl die Reibungskonstante als auch die Wärmeleitungskonstante ergeben sich der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional, und zwar ist dieses Resultat unabhängig von den Ungenauigkeiten der besprochenen Rechnung, sobald die Moleküle als undeformierbare vollkommen elastische Körper betrachtet werden, wie sich durch blosser Betrachtung der Dimensionen der betreffenden Grössen zeigen lässt. Die Erfahrung lehrt, dass beide Koeffizienten mit wachsender Temperatur rascher ansteigen. Dies kann aus der Annahme erklärt werden, dass die Moleküle nicht starr sind, sondern um so tiefer in einander eindringen, je heftiger sie auf einander stossen⁹⁸⁾.

91) *Loschmid*, Wien Ber. 52 (1865), p. 395.

92) *L. Meyer*, Ann. Chem. Pharm., 5. Suppl.-Bd. (1867), p. 129.

93) *Stoney*, Phil. Mag. (4) 46 (1873), p. 463; Pap. 2 p. 372.

94) *Kelvin*, Nature, März 1870; Sill. J. 5 (50), p. 38, 258; Rep. Brit. Ass. 84.

95) *Jeans*, Phil. mag. (6) 8 (1904), p. 692.

96) *Kundt* u. *Warburg*, Ann. Phys. Chem. 155 (1875), p. 337, 525; 156 (1875), p. 171.

97) v. *Smoluchowski*, Ann. Phys. Chem. 64 (1898), p. 101; Wien Ber. 108^{2a} (1899), p. 5.

98) *Stefan*, Wien Ber. 65² (1872), p. 339.

In der That zeigt sich ein anderes Gesetz der Abhängigkeit von der Temperatur, wenn man die Moleküle als sich abstossende Kraftzentra betrachtet (vgl. Nr. 25).

21. Andere Berechnung des typischen Falles der Diffusion.

Die Rechnungen *Maxwell's* über den typischen Fall der Diffusion zweier Gase ohne poröse Scheidewände wurden von *Meyer*⁹⁹⁾ vervollständigt. Derselbe gelangt jedoch zu einer Veränderlichkeit der Diffusionskonstante, bei wechselndem Mischungsverhältnisse der Gase, welche jedenfalls weit grösser ist, als es die Experimente zulassen. *Tait*¹⁰⁰⁾ hat ebenfalls die Diffusion ohne poröse Scheidewände unter Berücksichtigung des *Maxwell'schen* Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes untersucht.

*Stefan*¹⁰¹⁾ stellte eine Theorie der Gasdiffusion ohne poröse Scheidewände auf, welche nur teilweise auf dem Boden der kinetischen Gastheorie steht, indem er den Satz, dass jedes Gas bei der Diffusion durch das andere einen Widerstand erfährt, welchen *Maxwell* aus seiner später zu besprechenden Theorie (Nr. 24) kinetisch begründet, einfach unbewiesen als Axiom hinstellt. Daraus ergibt sich dann der Diffusionskoeffizient unabhängig vom Mischungsverhältnisse, wie es auch *Maxwell* in jener später zu betrachtenden Theorie findet. Aus einem ähnlichen Axiome entwickelt *Stefan* eine kinetische Theorie der Diffusion durch poröse Scheidewände. Eine Kritik der verschiedenen Theorien der Gasdiffusionen sowie eine Berechnung aus seinen Anschauungen giebt *Sutherland*¹⁰²⁾.

Unter der Voraussetzung, dass die Moleküle undeformierbare, vollkommen elastische Körperchen seien, ergibt sich der Diffusionskoeffizient verkehrt proportional dem Gesamtdrucke, und direkt proportional der $\frac{3}{2}$ ten Potenz der absoluten Temperatur. Erstere Konsequenz wurde durch die Erfahrung bestätigt. Auch der absolute Wert der Diffusionskonstante verschiedener Gaspaare, wie ihn die kinetische Gastheorie liefert, stimmt wenigstens beiläufig mit der Erfahrung.

Aus der Beziehung der Reibungs-, Wärmeleitungs- und Diffusionskonstanten chemisch zusammengesetzter Gase mit denen der Bestandteile lassen sich Schlüsse über die Volumina, Querschnitte und Durchmesser der Moleküle ziehen¹⁰³⁾.

99) *O. E. Meyer*, Gastheorie, 1. Aufl., p. 327; 2. Aufl., p. 116.

100) *Tait*, Edinb. Trans. 33 (1887), p. 266.

101) *Stefan*, Wien. Ber. 63² (1871), p. 63; 65² (1872), p. 323.

102) *Sutherland*, Phil. mag. (5) 38 (1894), p. 1.

103) *O. E. Meyer*, Gastheorie, 1. Aufl., § 104; 2. Aufl., § 119.

D. Zweite Theorie Maxwell's.

22. Spätere Theorie Maxwell's, welche die Moleküle als Kraftzentra auffasst. Von weit allgemeineren Gesichtspunkten ausgehend und in einer mathematisch viel befriedigenderen Form wurde die innere Reibung, Diffusion und Wärmeleitung der Gase in *Maxwell's* zweiter grosser gastheoretischer Arbeit¹⁰⁴⁾ behandelt. Ziemlich ausführliche Darstellungen dieser Behandlungsweise geben *Kirchhoff*¹⁰⁵⁾ und *Boltzmann*¹⁰⁶⁾. Hier werden nicht mehr bloss einzelne typische Fälle dieser Vorgänge ausgewählt, sondern es wird ganz allgemein ein Gas betrachtet, in welchem die sichtbare Bewegung, Dichte, Temperatur u. s. w. zu Anfang in beliebig gegebener Weise von Punkt zu Punkt variabel ist, und es werden die Bewegungsgleichungen, sowie die Gleichungen für die Veränderung der übrigen Bestimmungsstücke des Gases in diesem allgemeinen Falle aus der Gastheorie entwickelt. In ähnlicher allgemeiner Weise wird das Problem der Diffusion behandelt. Dabei werden freilich auch gewisse Grössen als klein gegenüber andern vernachlässigt, aber es werden die verschiedenen Ordnungen der Kleinheit streng mathematisch definiert und immer nachgewiesen, dass die vernachlässigten Grössen wirklich von höherer Ordnung der Kleinheit sind, als die beibehaltenen.

Natürlich legt *Maxwell* wieder die schon in Nr. 12 skizzierte Voraussetzung seinen Rechnungen zu Grunde, der vom Gase eingenommene Raum lasse sich in Volumelemente zerlegen, welche so klein sind, dass innerhalb derselben der sinnlich erkennbare Zustand des Gases (Temperatur, Strömung, Mischungsverhältnis u. s. w.) als konstant betrachtet werden kann, und dass doch jedes Volumelement ausserordentlich viele Moleküle enthält, welche die verschiedensten Geschwindigkeiten haben. Er bezeichnet mit Q irgend eine Funktion der drei Geschwindigkeitskomponenten ξ, η, ζ eines Moleküls. Er denkt sich den Mittelwert \bar{Q} dieser Funktion für alle Moleküle eines Volumelementes gebildet und berechnet die gesamte Veränderung dieses Mittelwertes während eines Zeitdifferentials. Diese Veränderung setzt sich aus vier Teilen zusammen, 1. die infolge der sichtbaren Bewegung des Gases, 2. die infolge der etwaigen Wirksamkeit äusserer Kräfte, 3. die infolge der Zusammenstösse der Moleküle des Gases unter einander, 4. die infolge der Zusammenstösse mit den Molekülen anderer etwa in demselben Raume vorhandener Gase. Die Berech-

104) *Maxwell*, Phil. Trans. 157; Phil. Mag (4) 35, p. 129 = Papers 2, p. 26.

105) *Kirchhoff*, Vorles. üb. mathem. Physik: Theorie der Wärme, 13 u. d. folg. Vorles.

106) *Boltzmann*, Gastheorie 1, p. 180.

nung dieser Veränderungen wird in ähnlicher Weise durchgeführt wie in Nr. 12 bei Entwicklung der Gleichung (21) die Veränderung von f und H berechnet wurde. Die Ausdrücke für die Veränderungen infolge der 3. und 4. Ursache vereinfachen sich ausserordentlich, wenn man die Moleküle nicht als elastische Kugeln betrachtet (was wir das alte Wirkungsgesetz nennen wollen), sondern als Kraftzentra, welche sich mit einer der 5. Potenz der Entfernung verkehrt proportionalen Kraft abstossen, was das neue *Maxwell'sche* Wirkungsgesetz heissen soll. *Maxwell* führt als Hauptgrund für die Einführung dieser Annahme an, dass sie die Reibungskonstante nicht wie die alte Theorie der Quadratwurzel, sondern der ersten Potenz der absoluten Temperatur proportional liefert, was mit einigen experimentellen Resultaten *Maxwell's* übereinstimmt. Das Resultat dieser Experimente wurde durch spätere Versuche anderer Physiker zwar nicht bestätigt, aber es ergab sich auch nicht eine Proportionalität mit der Quadratwurzel der absoluten Temperatur, sondern ein für verschiedene Gase in verschiedener Weise zwischen diesen beiden Grenzen liegendes Abhängigkeitsgesetz. Aus diesem Grunde dürfte die alte (freilich vielleicht anschaulichere) Vorstellung, dass sich die Moleküle wie elastische Kugeln verhalten, welche sicher auch nicht exakt das thatsächliche Verhalten der Moleküle ausdrückt, auch kaum eine wesentlich bessere Annäherung an die Wirklichkeit bieten als das neue *Maxwell'sche* Wirkungsgesetz. Letzteres hat aber vor allen andern Wirkungsgesetzen den Vorzug, dass sich unter seiner Annahme allein alle gastheoretischen Rechnungen leicht und bequem durchführen lassen.

Die Auffindung eines solchen Wirkungsgesetzes durch *Maxwell* ist aber um so wertvoller, als andere Wirkungsgesetze kaum qualitativ verschiedene numerische Resultate ergeben dürften.

Obwohl nach dem neuen *Maxwell'schen* Wirkungsgesetz die Abstossung zweier Moleküle selbst in beliebig grosser Entfernung nicht absolut gleich Null wird, so zeigt die Rechnung doch, dass nur, wenn sich zwei Moleküle ungewöhnlich nahe kommen, was wir einen Zusammenstoss nennen wollen, eine erhebliche Ablenkung von ihrer geradlinigen Bahn eintritt. Es findet dann eine gewöhnliche Zentralbewegung statt, deren Verlauf *Maxwell* leicht berechnet. Derselbe wird durch elliptische Funktionen dargestellt, deren zahlenmässige Auswertung jedoch nur zur Berechnung gewisser (hauptsächlich zweier) numerischer Konstanten^{106a)} erforderlich ist; im übrigen spielen sie in der Theorie keine Rolle.

106a) Genauer als *Maxwell* berechnete *Nagaoka* diese beiden Konstanten *Nature* 69 (1903), p. 79.

23. Anwendung der Kugelfunktionen. Zur Klarlegung der *Maxwell'schen* Schlussweise mögen folgende Ausführungen dienen. Um Betrachtungen über das Verhalten von Gefässwänden zu umgehen, denken wir uns in einem unbegrenzten Raume ein einfaches Gas, auf welches keine äusseren Kräfte wirken. Die Geschwindigkeitsverteilung unter den Molekülen desselben soll nicht die dem Wärmegleichgewichte entsprechende sein, aber sie soll zu Anfang der Zeit und daher auch für alle folgenden Zeitpunkte an allen Stellen des Gases vollkommen gleich sein. Die in Nr. 12 eingeführte Funktion (f) soll also unabhängig von x, y, z , aber für $t = 0$ eine beliebig gegebene Funktion von ξ, η, ζ sein. Dann erfährt der Mittelwert \bar{Q} der übrigens ebenfalls beliebig gegebenen oben mit Q bezeichneten Funktion durch die sichtbare Bewegung des Gases keine Veränderung, und es bleibt von den vier besprochenen Veränderungen, welche \bar{Q} während einer unendlich kleinen Zeit δt erfährt, nur die infolge der Zusammenstösse der Moleküle, die mit $\delta \bar{Q}$ bezeichnet werden soll. *Maxwell* berechnet in den ersteren der zitierten Abhandlungen nur die Veränderungen, welche einige wenige ganz einfache Funktionen von ξ, η, ζ in diesem Falle erfahren. In der zitierten letzten Abhandlung über diesen Gegenstand aber behandelt er dieses Problem allgemein und gelangt zu folgenden Resultaten, welche natürlich nur für das von ihm angenommene Wirkungsgesetz der Moleküle gültig sind.

1) Wenn Q irgend eine ganze Kugelfunktion von ξ, η, ζ ist, so ist $\delta \bar{Q} / \delta t$ immer gleich dem negativen Produkte von $\bar{Q} - \bar{Q}_0$ und einem Koeffizienten, der für alle Kugelfunktionen gleicher Ordnung denselben Wert hat und den *Maxwell* den Modulus der Relaxationszeit für die betreffende Kugelfunktion nennt. \bar{Q}_0 ist dabei der dem Wärmegleichgewichte entsprechende Wert von \bar{Q} . Dasselbe gilt, wenn Q ein Produkt ist, dessen sämtliche Faktoren Kugelfunktionen sind, und auch wenn dazu noch ein Faktor tritt, der gleich einer ganzen Potenz von $\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$ ist.

2) Wenn Q eine andere ganze Funktion ist, so wird der Ausdruck für $\delta \bar{Q} / \delta t$ komplizierter und man findet ihn am einfachsten, indem man Q in eine Summe von Gliedern zerlegt, von denen jedes keinen andern Faktor als Kugelfunktionen oder eine Potenz von $\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$ enthält.

3) Der numerische Wert des Moduls der Relaxationszeit kann durch mechanische Quadraturen mittels der besprochenen elliptischen Integrale bestimmt werden, welche den Verlauf der Zentralbewegung beim Zusammenstosse zweier Moleküle bestimmen, und es ist die einzige in der ganzen Theorie vorkommende Grösse, welche von dieser Zentralbewegung abhängt.

Er ist stets enorm gross, so dass \bar{Q} durch die Zusammenstösse jedes Mal ausserordentlich rasch dem Werte \bar{Q}_0 nahe gebracht wird. Wenn daher in einem Gase sichtbare Bewegungen, Wärmeleitung oder Diffusion stattfinden und sich die sichtbare Geschwindigkeit, die Temperatur oder das Mischungsverhältnis der Gase nicht enorm rapid von Punkt zu Punkt ändert, so wird stets der Mittelwert einer beliebigen Grösse Q nur wenig von \bar{Q}_0 entfernt sein, da er durch die Zusammenstösse fortwährend wieder sehr nahe an \bar{Q}_0 gebracht wird. Wenn später von sehr kleinen Gliedern und ihrer Grössenordnung gesprochen wird, so ist dieselbe immer in bezug auf Grössen von der Form $\bar{Q} - \bar{Q}_0$ zu verstehen.

24. Hydrodynamische Gleichungen ohne Reibung. *Maxwell* berechnet ferner die Veränderungen von \bar{Q} infolge der sichtbaren Bewegung des Gases und infolge der Wirksamkeit äusserer Kräfte und erhält so die allgemeine Gleichung für die Veränderung dieser Grösse. Die Anwendungen ergeben sich durch Spezialisierung der Funktion Q .

Indem *Maxwell* zuerst für Q eine Konstante, etwa die Masse m eines Moleküls setzt, geht die besprochene allgemeine Gleichung über in die Gleichung, welche in der Hydrodynamik unter dem Namen der **Kontinuitätsgleichung** bekannt ist, und welche noch vollkommen streng ohne alle Vernachlässigung gilt. Mit ihrer Hilfe wird die allgemeine Gleichung etwas vereinfacht.

Hierauf setzt *Maxwell* Q gleich einer linearen Funktion von ξ, η, ζ , etwa gleich der in einer der Koordinatenrichtungen geschätzten Bewegungsgrösse $m\xi, m\eta, m\zeta$ eines Moleküls. Er erhält in dieser Weise für ein einfaches Gas nur die hydrostatischen Gleichungen, und zwar wieder ohne irgend welche Vernachlässigungen, für ein Gemisch zweier Gase aber die Grundgleichungen der Diffusion. Im letztern Falle jedoch treten Glieder von immer höher und höher werdender Grössenordnung in dem soeben definierten Sinne auf. Bleibt man bei den Gliedern erster Ordnung stehen, so findet man, dass die Anwesenheit des andern Gases bloss den Effekt hat, dass jedes Gas bei seinem Fortwandern einen der relativen Geschwindigkeit gegen das andere Gas proportionalen Widerstand erfährt. Hieraus folgen dann die gewöhnlichen Diffusionsgesetze. Der Diffusionskoeffizient ergibt sich unabhängig vom Mischungsverhältnisse dem Gesamtdrucke verkehrt, dem Quadrate der absoluten Temperatur aber direkt proportional. Doch sind diese Gesetze nach der *Maxwell'schen* Theorie nur annäherungsweise richtig, da bei ihrer Entwicklung die Glieder höherer Ordnung vernachlässigt wurden.

Zu den hydrodynamischen Gleichungen gelangt *Maxwell*, indem er für Q quadratische Funktionen von ξ, η, ζ setzt. Um den Grund hiervon einzusehen, muss man bedenken, dass die sichtbare Geschwindigkeit eines Gases an irgend einer Stelle des Raumes nichts anderes ist, als die mittlere Geschwindigkeit der in einem daselbst konstruierten Volumelemente enthaltenen Moleküle. Die Beschleunigung der in einem Volumelemente enthaltenen Gasmasse wird, abgesehen von äusseren Kräften, in der gewöhnlichen Hydromechanik durch die Druckkräfte erzeugt, die von dem umgebenden Gase auf das betreffende Volumelement ausgeübt werden. Nach der Gastheorie aber kommt diese Beschleunigung dadurch zu Stande, dass die in das Volumelement neu eintretenden Moleküle durchschnittlich ein etwas anderes Bewegungsmoment besitzen als die daraus austretenden. Daher setzt die Gastheorie an die Stelle jeder der Druckkräfte p_{xx}, p_{xy}, \dots , welche auf ein zur x -, y - oder z -Axe senkrechtes Flächenelement in einer der Koordinatenrichtungen pro Flächeneinheit wirken, das gesamte in der Zeiteinheit von den Molekülen durch die Flächeneinheit des betreffenden Flächenelements hindurchgetragene, in der betreffenden Koordinatenrichtung geschätzte Bewegungsmoment, wofür man leicht den Wert $\rho \xi^2, \rho \xi \eta, \dots$ findet^{106b)}, je nachdem die Normale zum Flächenelement und die Richtung, nach welcher das Bewegungsmoment geschätzt wird, beide mit der x -Axe, die eine mit der x -, die andere mit der y -Axe \dots zusammenfallen. Unter ρ ist die Gasdichte zu verstehen. Daraus erklärt es sich, dass man die Bewegungsgleichungen für das Gas, welches jetzt wieder als ein einfaches zu betrachten ist, erhält, indem man in die allgemeine *Maxwell'sche* Gleichung für Q die ganzen Funktionen zweiten Grades $m\xi^2, m\xi\eta, \dots$ setzt. Behält man nur die Glieder der niedrigsten Grössenordnung bei, so ist, wie im ruhenden im Wärmegleichgewichte befindlichen Gase,

$$p_{xx} = p_{yy} = p_{zz}, \quad p_{xy} = p_{yz} = p_{zx} = 0,$$

und man erhält die gewöhnlichen hydrodynamischen Gleichungen ohne innere Reibung und es tritt jetzt für den im Innern des Gases herrschenden Druck derselbe Ausdruck auf, welcher in den Nrn. 2 und 5 für den Druck des Gases auf die Gefässwand gefunden wurde.

25. Hydrodynamische Gleichungen mit Reibung, Wärmeleitung und Diffusion. Behält man die Glieder von der nächst höheren

^{106b)} $m\xi, m\eta, m\zeta$ sind ja die Bewegungsmomente eines Moleküls, $N\xi, N\eta, N\zeta$ die Zahl der in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit durchgehenden Moleküle, und nm ist $= \rho$.

Größenordnung bei, so erhält man, wie *Maxwell* zeigt, die bezüglich der inneren Reibung korrigierten hydrodynamischen Gleichungen, wobei sich zwischen den beiden Konstanten der gleitenden und Kompressionsreibung, welche *Kirchhoff* mit μ und ν bezeichnet, die schon von *Stokes* angenommene Relation ergibt. Da die Glieder, von welchen die Wärmeleitung abhängt, hierbei noch immer vernachlässigt sind, so ergibt sich die Änderung des Druckes infolge der Ausdehnung hierbei so, wie es einer adiabatischen, nicht einer isothermen Ausdehnung entspricht. Der Wert des Reibungskoeffizienten ist also bedingt durch den Modul der Relaxationszeit für die Kugelfunktionen 2. Grades von ξ, η, ζ . Da nun diese den Größen p_{xx}, p_{yy}, \dots proportional sind und für den Zustand der Ruhe die p mit gleichem Index gleich dem Drucke p sind, der dem ruhenden Gase zukommt, die p mit verschiedenem Index aber verschwinden, so kann jener Modul als die Geschwindigkeit betrachtet werden, mit welcher sich die Größen

$$p_{xx} - p, \quad p_{yy} - p, \quad p_{zz} - p, \quad p_{xy}, p_{yz}, p_{zx}$$

infolge der Molekularbewegung der Grenze Null nähern würden, wenn sie nicht durch die Veränderlichkeit der sichtbaren Bewegung von Punkt zu Punkt wieder fortwährend von diesem Grenzwerte entfernt würden.

Wären keine Zusammenstöße vorhanden, so würden im unbegrenzt gedachten oder von einem exakt parallelepipedischen Gefässe umgrenzten Gase weder die Tangentialspannungen p_{xy}, p_{yz}, p_{zx} zum Werte Null herabsinken, noch die Normalspannungen sich untereinander ausgleichen. Das Gas würde daher die Eigenschaften eines festen Körpers, dem die elastische Nachwirkung fehlt, haben.

Erst indem man die Veränderungen der ganzen Funktion 3. Grades von ξ, η, ζ in Rechnung zieht, welche sich immer als klein höherer Ordnung gegenüber den bisher betrachteten Gliedern erweisen, gelangt man zu den Erscheinungen der Wärmeleitung, welche *Maxwell* in den ersteren Abhandlungen wieder nur so weit verfolgt, bis er zu den gewöhnlichen Gleichungen für die Wärmeleitung und zu dem Ausdrucke für die Wärmeleitungsfähigkeit gelangt. Ein kleiner Rechnungsfehler in den betreffenden Rechnungen wurde verbessert von *Boltzmann*¹⁰⁷⁾ und *Poincaré*¹⁰⁸⁾.

Alle so erhaltenen Fundamentalgleichungen erscheinen aber im Lichte der *Maxwell'schen* Theorie als blosse Annäherungsformeln. Würde man bei der Diffusion die Glieder höherer Ordnung berück-

107) *Boltzmann*, Wien. Ber. 66² (1872), p. 332; Gastheorie 1, p. 180.

108) *Poincaré*, Paris C. R. 116 (1893), p. 1020

sichtigen, so würde man nicht bloss Veränderlichkeit der Diffusionskoeffizienten, sondern auch, und zwar selbst für die Diffusion ohne poröse Scheidewände, sowohl Temperaturschwankungen als auch Unterschiede des Drucks nach verschiedenen Richtungen und an verschiedenen Stellen finden, welche *Maxwell* als thermische Effekte der Diffusion bespricht.

Wie die der innern Reibung entsprechenden Glieder als Korrektionsglieder der alten hydrodynamischen Gleichungen erscheinen, so würde man zu den ersteren weitere Korrektionsglieder erhalten, wenn man die Glieder von noch höherer Grössenordnung berücksichtigen würde. Hierbei würden sich aber natürlich die den hydrodynamischen Effekten und die der Wärmeleitung entstammenden Glieder nicht mehr von einander trennen lassen, gerade so, wie sich in der Theorie der elektrischen Schwingungen die elektrostatischen und elektrodynamischen Kräfte von einem gewissen Punkte an nicht mehr trennen lassen. Wie mit letzterer Theorie in der Elektrizitätslehre, so geht hier in der Gastheorie *Maxwell* über die Erfahrung hinaus und weist auf neue Experimente behufs Auffindung dieser Glieder hin.

In seiner letzten Abhandlung über diesen Gegenstand beschäftigt er sich eingehender mit diesen Gliedern und zwar hauptsächlich insofern sie beim Probleme der Wärmeleitung eine Rolle spielen. Es zeigt sich, dass im Wärme leitenden Gase der Druck weder nach allen Richtungen, noch an allen Stellen genau gleich ist und dass die Richtungen des grössten und kleinsten Druckes immer diejenigen sind, nach denen genommen der zweite Differentialquotient der Temperatur sein Maximum resp. Minimum hat. Diese Erscheinungen müssen in sehr verdünnten Gasen am meisten hervortreten und werden von *Maxwell* mit den Radiometererscheinungen in Beziehung gesetzt. Sie bewirken, dass kleine kältere oder heissere in demselben befindliche Körper scheinbare Fernkräfte auf einander ausüben und zwar zwei heissere Körper eine Abstossung, ebenso zwei kältere, ein heisserer und ein kälterer Körper aber eine Anziehung.

Maxwell findet unter der Annahme seines neuen Wirkungsgesetzes der Gasmoleküle zwar eine Beziehung zwischen der Reibungs- und Wärmeleitungskonstante, nicht aber zwischen diesen und dem Diffusionskoeffizienten zweier Gase. Letztere kann aber gewonnen werden, wenn man die Distanzen, in denen nach *Maxwell* die Abstossungskraft bemerkbar wird, mit dem in Beziehung setzt, was wir schon früher die Abstandssphären genannt haben¹⁰⁹⁾.

109) Boltzmann, Gastheorie 1, p. 201.

Wir sahen, dass *Maxwell* seine Resultate aus der allgemeinen Gleichung ableitete, welche er für die zeitliche Veränderung des Mittelwertes der von ihm mit Q bezeichneten Funktion aufstellte. Auf einem andern, zwar etwas weitschweifigeren, aber dafür sehr anschaulichen Wege gelangt *Boltzmann*¹¹⁰⁾ zu den *Maxwell*'schen Resultaten, indem er die die Geschwindigkeitsverteilung bestimmende Funktion direkt aus der in Nr. 12 aufgestellten Gleichung berechnet. Gerade für das neue *Maxwell*'sche Wirkungsgesetz führt diese Gleichung in den Fällen der innern Reibung, Wärmeleitung usw. stets zu einer gut konvergenten Reihenentwicklung und ist einmal diese Funktion bestimmt, so reduziert sich die Lösung aller andern Aufgaben auf Quadraturen.

*Boltzmann*¹¹¹⁾ versucht auch nach derselben Methode die typischen Fälle der innern Reibung und Diffusion unter der Annahme, dass die Moleküle elastische Kugeln sind, exakt zu lösen, wird aber dabei auf sehr komplizierte, für die praktische Berechnung kaum brauchbare Reihenentwicklungen oder auf eine Differentialgleichung vierter Ordnung geführt, deren Koeffizienten transzendente Funktionen sind. Doch bestätigt sich, dass bei den in Nr. 18, 19, 20 und 21 erwähnten Berechnungsmethoden Glieder von derselben Größenordnung wie die Ausschlag gebenden vernachlässigt werden.

In neuester Zeit endlich hat *Langevin*^{111a)} gleichfalls im Anschluss an die geschilderte *Maxwell*'sche Methode das Diffusionsproblem in vollster Allgemeinheit behandelt; allerdings wiederum unter Annahme der Gültigkeit des *Maxwell*'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes (vgl. hierüber das in Nr. 18 Gesagte). Die Spezialisierung seines Resultates führt für den Fall des 5. Potenzgesetzes selbstverständlich auf das Resultat *Maxwell*'s; für den Fall aber, dass sich die Moleküle wie elastische Kugeln verhalten auf einen Wert, der sich als identisch erweist mit dem seiner Zeit von *Stefan*^{111b)} gefundenen Werte des Diffusionskoeffizienten.

Eine allgemeine Ableitung der hydrodynamischen Gleichungen aus der Gastheorie ohne die spezielle Annahme des *Maxwell*'schen Wirkungsgesetzes der Moleküle wurde von *Lorentz*¹¹²⁾ und *Natanson*¹¹³⁾

110) *Boltzmann*, Wien. Ber. 66 (1872), p. 325; Gastheorie 1, p. 184.

111) *Boltzmann*, Wien. Ber. 81 (1880), p. 117; 84 (1881), p. 40, 1230; 86 (1882), p. 63; 88 (1883), p. 835.

111a) *Langevin*, Ann. chim. phys. (8) 5 (1905), p. 245.

111b) *Stefan*, Wien. Ber. 63² (1871), p. 63; 65² (1872), p. 350.

112) *Lorentz*, Arch. Néerl. 16, Febr. 1880; 17 (1882), p. 179.

113) *Natanson*, Krak. Anz. (1897), p. 155.

versucht. Hiermit ist zugleich die Schallgeschwindigkeit und die gesamte Theorie der Schallbewegung, des Mittelswiderstandes der Gase und alles ähnliche aus der Gastheorie abgeleitet, welche auch schon *Maxwell* implicite unter Voraussetzung seines neuen Wirkungsgesetzes der Moleküle erhält, da er ja zu den gewöhnlichen hydrodynamischen Gleichungen gelangt. Andere auf den Anschauungen der Gastheorie fussende Theorien der Schallbewegung, welche meist nur die Gewinnung des Wertes der Schallgeschwindigkeit zum Zwecke hatten, wurden schon oft versucht¹¹⁴⁾. Theorien des Mittelswiderstands in Gasen wurden aus der Gastheorie abgeleitet von *Suslow*¹¹⁵⁾ und *E. Töpler*¹¹⁶⁾.

E. Intramolekularbewegung.

26. Notwendigkeit der Annahme intramolekularer Bewegungen.

Wir gehen nun über zur Theorie der Molekularbewegungen, welche ausser der fortschreitenden Bewegungen des Schwerpunktes der Moleküle noch vorhanden sein können und welche man alle gemeiniglich unter dem Namen der inneren Molekularbewegungen oder der intramolekularen Bewegungen zusammenfasst.

Allgemeine Schlüsse auf die innere Energie der Moleküle wurden zuerst von *Clausius*¹¹⁷⁾ aus dem Verhältnisse der spezifischen Wärmen der Gase gezogen.

Da die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle nur von der Temperatur abhängt, so wird auch die bei einer unendlich kleinen Erwärmung auf deren Vermehrung verwendete Wärme dK nur von der Temperaturerhöhung dT abhängen. Ausser der fortschreitenden Bewegung können die Moleküle noch innere Bewegungen haben und es kann bei der Erwärmung auch die mittlere potentielle Energie, welche ihren Bestandteilen vermöge der Kräfte, welche sie zusammenhalten, zukommt, eine Vermehrung erfahren. Aber sowohl die durchschnittliche lebendige Kraft der inneren Bewegungen als auch der Durchschnittswert der potentiellen Energie

114) *Mulder*, Ann. Phys. Chem. 140 (1870), p. 288; *Hoorweg*, Arch. Néerl. 11 (1876), p. 131; *Roito*, Nuovo Cim. (3) 2, p. 42, 218; Acc. Lincei (3) 1 (1876), p. 762; *Preston*, Phil. Mag. (5) 3 (1877), p. 441; *Stefan*, Wien. Ber. 47^a, p. 87; *Mees*, Amsterdam Versl. 15 (1880), p. 32; vgl. auch die in Nr. 10 cit. Abhandl. *Waterston's*.

115) *Suslow*, Russ. phys. chem. Ges. (4) 18 (1886), p. 79.

116) *E. Töpler*, Zur Ermittlung des Luftwiderstandes nach der kinetischen Theorie, Wien Gerold 1886, Exner Rep. 23, p. 162, Beibl. 11 (1887), p. 747.

117) *Clausius*, Ann. Phys. Chem. 100 (1857), p. 377; Phil. Mag. (4) 14 (1857), p. 124 = Ges. Abh. 2, p. 283.

wird ebenfalls nur von der Temperatur abhängen, da ja bei einer Ausdehnung des Gases ohne Temperaturänderung die Moleküle bloss weiter auseinanderrücken ohne anderweitige Modifikation ihrer Bewegung¹¹⁸⁾.

Es sei bei der Temperaturerhöhung dT auf Vermehrung der gesamten progressiven und inneren kinetischen und potentiellen Energie die Wärme dU verwendet worden; dann stellt dU die gesamte Wärmezufuhr dar, welche erforderlich ist, um bei konstantem Volumen die Temperatur des Gases um dT zu erhöhen und muss die Form haben $f(T)dT$. Wird dagegen das Gas bei konstantem Drucke erwärmt, so kommt dazu noch die Wärme, welche zu der bei der Ausdehnung des Gases erforderlichen Leistung äusserer Arbeit verbraucht wird. Ist p der Druck auf die Flächeneinheit und dV die Volumvermehrung, so ist diese äussere Arbeitsleistung gleich $p dV$. Die dem Gase bei konstantem Drucke zugeführte Wärme ist also $f(T)dT + p dV$, wenn Wärme und Arbeit in gleichem Masse gemessen werden^{118a)}. Mechanisch ist dieser Wärmeverbrauch dadurch begründet, dass, sobald der Stempel in Bewegung begriffen ist, die Moleküle mit anderer Geschwindigkeit von ihm zurückprallen, als sie darauf treffen, welcher Vorgang von Clausius¹¹⁹⁾ mathematisch behandelt wird.

Es hat dies zur Folge, dass die spezifische Wärme γ_p bei konstantem Drucke erheblich grösser ist, als die spezifische Wärme γ_v desselben Gases bei konstantem Volumen, und Clausius findet, indem

118) Dass die innere Energie eines Gases angenähert bloss von der Temperatur und nicht vom Volumen abhängt, wurde experimentell schon von Gay-Lussac bestätigt; vgl. Anhang zu Mach's Prinzipien der Wärmelehre. Über die Versuche, welche die Abweichung von diesem Gesetz beweisen und deren mathematische Behandlung siehe: Thomson und Joule, Phil. Trans. 143 (1853), p. 357; 144 (1854), p. 321; 152 (1862), p. 579; Joule, Papers 2, p. 216; Natanson, Ann. Phys. Chem. 31 (1887), p. 502; 37 (1889), p. 341; van der Waals, Kontinuität, p. 114; Amsterdam Proc. (1900), p. 379; Sutherland, Phil. Mag. 22 (1886), p. 81; Bouty, Journ. d. phys. (2) 8 (1889), p. 20; Schiller, Ann. Phys. Chem. 40 (1890), p. 149; Fireman, Science 16 (1902), p. 285, 705.

118*) Aus diesen Formeln und der für das Boyle-Charles'sche Gesetz kann man leicht die Arbeit berechnen, welche ein ideales Gas liefert, wenn es bei einem Carnot'schen Kreisprozesse als Zwischenkörper verwendet wird. Es ergibt sich, dass man mit der bekannten, auf dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie basierenden Lord Kelvin'schen Temperaturskala in Übereinstimmung bleibt, wenn man in der zu Anfang der Nr. 4 besprochenen Weise ein ideales Gas als thermometrische Substanz verwendet, vorausgesetzt, dass auf ein solches wie auf alle erfahrungsmässig gegebenen Naturkörper der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie anwendbar ist.

119) Clausius, Gastheorie, p. 29.

er die auseinandergesetzten Prinzipien der Rechnung unterzieht, die Relation

$$(8) \quad \frac{dK}{dU} = \frac{3}{2}(x-1) \dots x = \frac{\gamma_p}{\gamma_v}.$$

Die Theorie dieser Relation wird auch von Boltzmann¹²⁰⁾ eingehend entwickelt.

In der citierten Abhandlung in den Ann. d. Phys. u. Chem. setzt Clausius voraus, dass das Verhältnis der Energie der progressiven Bewegung der Moleküle zu deren Gesamtenergie von der Temperatur unabhängig ist, wie es allerdings die direkte Berechnung des Wärmegleichgewichtes für die einfachsten mechanischen Modelle ergibt, die man sich vom Bau der Moleküle machen kann (vgl. Schluss der Nr. 28). Clausius schreibt daher K und U statt dK und dU . Erst in seiner kinetischen Gastheorie¹²¹⁾ verwendet er die letztere Schreibweise.

Falls jede innere Bewegung der Moleküle fehlt, hat man, wie Clausius ebenfalls bereits in der citierten Abhandlung bemerkt, $dU = dK$, daher $x = 1\frac{1}{2}$. Es war damals noch kein Gas bekannt, für welches das Verhältnis der spezifischen Wärmen diesen Wert hat. Später fand man jedoch experimentell in der Tat diesen Wert des x für Quecksilberdampf und die neu entdeckten Edelgase, also gerade für die Gase, deren Moleküle auch aus chemischen Gründen für einatomig gehalten werden.

Es werde nun bei der Temperaturerhöhung dT auf Erhöhung der lebendigen Kraft der innern Bewegung der Moleküle die Energiemenge dJ , auf innere Arbeitsleistung gegen die die Moleküle zusammenhaltenden Kräfte die Energiemenge dP verwendet und man setze $dJ = i dK$, $dP = h dK$. Dann ergibt sich

$$dU = dK + dH + dJ = (1 + h + i) dK,$$

und für das Verhältnis der spezifischen Wärmen erhält man den Ausdruck:

$$(20) \quad \frac{\gamma_p}{\gamma_v} = x = 1 + \frac{2}{3(1+h+i)}.$$

Die innere Bewegung der Moleküle wurde zuerst von Maxwell¹²²⁾ in dem speziellen Fall der Rechnung unterzogen, dass diese starre Körperchen sind, die während ihrer Bewegung um ihren Schwerpunkt

120) Boltzmann, Gastheorie, 1, § 8.

121) Clausius, Gastheorie, p. 36; vgl. auch Cornelius, Zeitschr. f. phys. Chem. 11 (1893), p. 403; Boltzmann, ebenda, p. 751.

122) Maxwell, Phil. Mag. (4) 20 (1860), p. 33 = Papers 1, p. 405.

rotieren. Er fand, dass dann die mittlere lebendige Kraft der Rotationsbewegung immer gleich der mittleren lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung des Schwerpunktes, also in Formel (20) $h = 1$ ist. Da ferner wegen der Starrheit der Moleküle die Innenkräfte keine Arbeit leisten, so ist $i = 0$, daher $\kappa = 1\frac{1}{2}$, was für die in der Natur am häufigsten vorkommenden Gase nicht mit der Erfahrung stimmt.

*Boltzmann*¹²³⁾ betrachtet die Moleküle als Aggregate materieller Punkte, welche durch Centralkräfte zusammengehalten werden, erhielt jedoch anfangs ebenfalls Resultate, welche nicht mit der Erfahrung übereinstimmten. Erst später wurde die betreffende Theorie von ihm selbst¹²⁴⁾ und *Maxwell*¹²⁵⁾ erweitert. Letzterer betrachtete die Moleküle allgemein als mechanische Systeme, deren Zustand durch beliebige verallgemeinerte (*Lagrange'sche*) Koordinaten bestimmt ist. In dieser allgemeinen Form zeigt die Theorie manche bemerkenswerte Übereinstimmungen mit der Erfahrung, wenngleich noch keineswegs alle Erscheinungen dieses Gebietes aufgeklärt sind.

27. Liouville's Satz. Die Grundlage dieser Theorie ist ein allgemeiner Satz über die mittlere lebendige Kraft der Bestandteile eines mechanischen Systems, welcher in inniger Beziehung zu einem Theoreme steht, das *Jacobi*¹²⁶⁾ beim Beweise des Theorems vom letzten Multiplikator entwickelt, welcher aber selbst wieder *Liouville* citiert.

Sei die Lage aller Teile eines beliebigen mechanischen Systemes durch n generalisierte Koordinaten p_1, p_2, \dots, p_n gegeben. Die dazu gehörigen Momente seien q_1, q_2, \dots, q_n . Wenn die Werte dieser Variablen zu Anfang der Zeit, also für $t = 0$ zwischen den Grenzen

$$(22) \quad P_1 \text{ und } P_1 + dP_1, \quad P_2 \text{ und } P_2 + dP_2, \dots, Q_n \text{ und } Q_n + dQ_n$$

liegen, so sollen sie zu einer beliebigen spätern Zeit zwischen den Grenzen

$$(23) \quad p_1 \text{ und } p_1 + dp_1, \quad p_2 \text{ und } p_2 + dp_2, \dots, q_n \text{ und } q_n + dq_n$$

liegen. Dann ist immer

$$(24) \quad dp_1 dp_2 \dots dq_n = dP_1 dP_2 \dots dQ_n,$$

123) *Boltzmann*, Wien. Ber. 53 (1866), p. 209, 866; 63 (1871), p. 419.

124) *Boltzmann*, ebenda, 74 (1876), p. 553.

125) *Maxwell*, Cambr. Trans. 12 (1879), p. 547; Papers 2, p. 713; Beibl. 5, p. 408.

126) *Jacobi*, Vorles. über Dynamik, p. 93. Berlin 1866 und 1884.

oder es ist, wenn man p_1, p_2, \dots, q_n als Funktionen von t, P und Q ausdrückt, und in diesen Funktionen t als Konstante ansieht,

$$(25) \quad \sum \pm \frac{\partial p_1}{\partial P_1}, \frac{\partial p_2}{\partial P_1}, \dots, \frac{\partial q_n}{\partial Q_n} = 1.$$

Dies ist der angeführte *Liouville'sche* Satz. Derselbe wurde zuerst aus den Bewegungsgleichungen der Mechanik, von *Maxwell* jedoch l. c. in sehr eleganter Weise aus den *Hamilton'schen* partiellen Differentialgleichungen hergeleitet.

Aus dem *Liouville'schen* Satze ergeben sich die folgenden Konsequenzen. Es seien unendlich viele gleich beschaffene Systeme gegeben, deren Bewegung von den verschiedensten Anfangswerten der Koordinaten und Momente ausgeht. Zu Anfang der Zeit sei die Anzahl der Systeme, für welche die Werte der Koordinaten und Momente zwischen den Grenzen (23) liegt, gleich

$$f(p_1 p_2 \dots p_n q_1 \dots q_n) dp_1 dp_2 \dots dp_n dq_1 \dots dq_n.$$

Wenn dann f eine Funktion ist, welche während der Bewegung des Systems ihren Wert nicht verändert (eine Invariante), so bleibt die Zahl der Systeme, für welche die Werte der Koordinaten und Momente zwischen den Grenzen (23) liegen, zu allen folgenden Zeiten unveränderlich, die Geschwindigkeitsverteilung ist stationär. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn f gleich der Energie eines Systems gesetzt wird. Mechanische Betrachtungen, welche von diesen Formeln ausgehen, bezeichnet *Gibbs* als statistische, weil sie nicht die Betrachtung einzelner Systeme, sondern ganzer Scharen von Systemen, die von den verschiedensten Anfangszuständen ausgehen können, zum Gegenstande haben¹²⁷⁾.

Weitere Konsequenzen erhält man, wenn man zudem statt der Momente q_1, q_2, \dots, q_n solche lineare Funktionen r_1, r_2, \dots, r_n derselben (Momentumtoide nach *Boltzmann*) einführt, dass sich die kinetische Energie des Systems auf $r_1^2 + r_2^2 + \dots + r_n^2$ reduziert. Wir setzen der Einfachheit halber voraus, dass die lineare Substitution so gewählt ist, dass die Koeffizienten der r^2 , welche gemeiniglich als von 1 verschieden angenommen werden, sämtlich gleich 1 werden. Dann folgt, dass der Mittelwert sämtlicher r^2 gleich ausfällt, der der gesamten kinetischen Energie also n mal so gross, als der jedes einzelnen r^2 ist. Dieser Satz muss auch für beliebige warme Körper gelten, wenn man annimmt, dass die betreffenden für dieselben berechneten Mittelwerte

127) *Gibbs*, Elementary principles in statistical mechanics (1902); *Bumstead*, Phil. Mag. (6) 7 (1904), p. 8; *van der Waals jun.*, Rede 1903; Phys. Zeitschr. 4 (1903), p. 608.

nicht
zustan
die s
natür
nisch
Koor

dem
zusam
schei
in N
anal
satz
mole
dere
nate
der
so
Mol
dies
glei
treff

sam
Mo
Kra
kin

we
n =
ato
sta
ist
sta
vo
eir
eir
kü

nicht von der speziellen Beschaffenheit ihres jeweiligen Anfangszustandes und von der speziellen Natur der Einwirkung abhängen, die sie etwa von andern Körpern erfahren. Vorausgesetzt ist dabei natürlich, dass man sich die warmen Körper unter dem Bilde mechanischer Systeme denkt, deren Molekularzustand durch generalisierte Koordinaten charakterisiert werden kann.

28. Berechnung des Verhältnisses der Wärmekapazitäten aus dem Liouville'schen Satze. Speziell in der Theorie der Gase mit zusammengesetzten Molekülen kann mittels des angeführten *Liouville'schen* Satzes zunächst eine Gleichung entwickelt werden, welche der in Nr. 9 für einatomige Gase entwickelten Gleichung (16) vollkommen analog ist, so dass sich also der in Nr. 11 entwickelte Determinantensatz als spezieller Fall des *Liouville'schen* Theorems erweist. Die Gas-moleküle werden dabei als beliebige mechanische Systeme betrachtet, deren Zustand und Lage im Raume durch n verallgemeinerte Koordinaten p_1, p_2, \dots, p_n charakterisiert werden kann. n heisst die Zahl der Freiheitsgrade. Die verallgemeinerten Koordinaten können immer so gewählt werden, dass die Koordinaten des Schwerpunkts eines Moleküls als 3 derselben figurieren. Die Summe der Quadrate der diesen drei Koordinaten entsprechenden Momentoide ist dann immer gleich der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung des betreffenden Moleküles.

Als Schlussresultat ergibt sich, dass auch für Gase mit zusammengesetzten Molekülen der Mittelwert \bar{r}^2 des Quadrats jedes Momentoids gleich ausfallen mus. Da nun die mittlere lebendige Kraft der progressiven Bewegung gleich $3\bar{r}^2$, die gesamte mittlere kinetische Energie $n\bar{r}^2$ ist, so folgt $i = \frac{n}{3} - 1$ und daher

$$\kappa = 1 + \frac{2}{n + 3h}.$$

Wenn die Moleküle als starre ausgedehnte Körper betrachtet werden, so ist $h = 0$. Sind dieselben vollkommene Kugeln, so ist $n = 3$. Es folgt also der schon von *Clausius* für Gase mit einatomigen Molekülen gefundene Wert $\kappa = 1\frac{2}{3}$. Sind die Moleküle starre Rotationskörper, deren Gestalt von der Kugelgestalt verschieden ist, so hat man $n = 5$, daher $\kappa = 1,4$. Sind es aber anders gestaltete starre Körper, so wird $n = 6$, $\kappa = 1\frac{1}{3}$. Gerade diese Werte von κ ergibt auch das Experiment für eine Reihe von Gasen, welche einen chemisch einfachen Bau haben. In diesen Fällen stimmt also ein so einfaches mechanisches Bild für die Beschaffenheit der Moleküle bereits gut mit der Erfahrung. In den übrigen Fällen, vielleicht

auch in den betrachteten für sehr hohe Temperaturen tritt aber eine Veränderlichkeit von α mit der Temperatur ein¹²⁸), wahrscheinlich, weil da elektrische Schwingungen und Strahlungen der Moleküle in den Lichtäther, deren Natur uns noch gänzlich unbekannt ist, mit von Einfluss auf die spezifische Wärme sind. Einen Versuch, das Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen Materie und Äther zu behandeln, macht *Jeans*¹²⁹), ^{129a}).

Wenn daher auch die Übereinstimmung mit der Erfahrung sich nur auf einen Teil der beobachteten Werte erstreckt, so ist sie doch so auffallend¹³⁰), dass kaum jemand, der den richtigen Blick für die gedankliche Wiedergabe der Naturerscheinungen hat, diese Übereinstimmung für rein zufällig halten, und der Gastheorie keine Förderung unseres Einblicks in die Naturerscheinungen zuschreiben wird.

Natürlich ist auch die Abweichung eines Gases von demjenigen Zustande, den wir den eines idealen genannt haben, von Einfluss auf das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen. Über die Berechnung dieses Einflusses nach der *van der Waals*'schen Formel vgl. *Boltzmann*^{130a}).

Andere Theorien des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen wurden aufgestellt von *A. Naumann*¹³¹), *Eddy*¹³²), *Simon*¹³³), *Violi*¹³⁴), *Donnini*¹³⁵), *J. J. Thomson*¹³⁶), *Cellérier*¹³⁷), *Staigmüller*¹³⁸), *Richarz*¹³⁹).

128) *Regnault*, Expér. 2, p. 128; *E. Wiedemann*, Ann. Phys. Chem. 157 (1876), p. 1; *Mallard u. Le Chatelier*, Paris C. R. 93 (1881), p. 1014, 1076; Beibl. 14, p. 364; *Vielle*, Paris C. R. 96 (1883), p. 1360; 98 (1884), p. 545, 601, 770, 852. Die experimentellen Ergebnisse werden ausführlicher behandelt in dem Artikel über die Zustandsgleichung.

129) *Jeans*, London Trans. Roy. Soc. 196 (1901), p. 397; Phil. Mag. (6) 10 (1905), p. 91; London Proc. Roy. Soc. 76 A (1906), p. 296; vgl. auch dessen Buch und die Anmerkungen zu p. 513; *Planck*, Arch. Néerl. Bosscha Jubelband (1901), p. 55; Ann. Phys. (4) 9 (1902), p. 629, und zahlreiche Abh. über elektrische Strahlung in den Berliner Akad.-Ber.; *van der Waals* jun., Inaug.-Diss. (1900) bei Kröber u. Bokels Amsterd., und mehrere Abh. in den Amsterd. Akad.-Ber. 1900 u. 1902.

129a) Die in jüngster Zeit entdeckten elektrischen Strahlungserscheinungen haben zur Hypothese geführt, dass die Gasmoleküle aus einer endlichen Zahl (tausenden) kleinerer Teilchen, den Elektronen, bestehen, die sich einzeln loslösen und streckenweise selbst wie Gasmoleküle bewegen. Die Hypothese erklärt die betreffenden Erscheinungen auffallend gut, gehört jedoch mehr in die Elektrizitätslehre (vgl. 2. Halbb., Art. *H. A. Lorentz*, V 14), weshalb hier nicht darauf eingegangen wird.

130) *Stoney*, London Proc. Roy. Soc. 58, p. 177; Nature 52, p. 286, 895.

130a) *Boltzmann*, Gastheorie 2, p. 53, sowie *Kamerlingh-Onnes* in dem Artikel über die Zustandsgleichung.

131) *Naumann*, Liebig's Ann. 142 (1867), p. 265; Phil. Mag. (4) 34 (1867), p. 205.

Über die in dieser des Gleichgewichts der le Lord Kelvin¹⁴⁰) und *Bu* der Theorie widerspreche knüpften; *Rayleigh*¹⁴²) t allgemeineren Gesichtsp Zusammenstellung. Ferne erörtert. Die zum zweit Erweiterung der Funktio lichsten Eigenschaften wendbar wird¹⁴⁴).

Durch Anwendung (gewissermassen Behand können mechanische Syst nische Analogie mit wai wie die cyklischen Syst Hauptsätze fließenden Si Potentiale; liefert die sowohl der für einatom tende Wert der *H*-Funk gleichgewichtes mit der Eigenschaften auch für

132) *Eddy*, Ohio Mecl

133) *Simon*, Paris C. I

134) *Violi*, Nuovo Cim

135) *Donnini*, Nuovo

136) *J. J. Thomson*, Lo

137) *Cellérier*, J. de m

138) *Staigmüller*, Ann.

139) *Richarz*, Ann. Ph

140) Lord Kelvin, Lon

(1892), p. 466; Nature 44 (J

mann, Münch. Ber. 22 (1892

bury, Phil. Trans. 183 (189

141) *Burnside*, Edinb.

142) *Rayleigh*, Phil. J

Bryan, Arch. Néerl. (2) 5 (

143) *Bryan*, Rep. Bri

144) *Boltzmann*, Wie

theorie 2, Abschn. VII; Lo

145) *Boltzmann*, Wie

p. 231; J. f. Math. 100 (18

11 (1903), p. 170.

146) *van der Waals*,

Über die in dieser und der vorigen Nummer entwickelte Theorie des Gleichgewichts der lebendigen Kraft giebt es eine reiche Litteratur. Lord *Kelvin*¹⁴⁰⁾ und *Burnside*¹⁴¹⁾ berechneten spezielle Fälle, welche der Theorie widersprechen sollten und an die sich dann Kontroversen knüpften; *Rayleigh*¹⁴²⁾ behandelte den Gegenstand von einem etwas allgemeineren Gesichtspunkte. *Bryan*¹⁴³⁾ giebt eine übersichtliche Zusammenstellung. Ferner wurden ihre Beziehungen zu andern Theorien erörtert. Die zum zweiten Hauptsatze ergaben sich durch eine solche Erweiterung der Funktion H , dass dieselbe ohne Einbusse ihrer wesentlichsten Eigenschaften auf Gase mit mehratomigen Molekülen anwendbar wird¹⁴⁴⁾.

Durch Anwendung der statistischen Methode auf beliebige Körper (gewissermassen Behandlung derselben als sehr vielatomige Gasmoleküle) können mechanische Systeme aufgefunden werden, welche volle mechanische Analogie mit warmen Körpern zeigen¹⁴⁵⁾, nicht bloss teilweise wie die cyklischen Systeme *Helmholtz's*. Zu allen aus dem zweiten Hauptsatze fließenden Sätzen, z. B. denen über die thermodynamischen Potentiale, liefert die H -Funktion Analogien¹⁴⁶⁾. Endlich stimmt sowohl der für einatomige als auch der für mehratomige Gase geltende Wert der H -Funktion nicht bloss für den Zustand des Wärme-gleichgewichtes mit der Entropie überein, sondern er zeigt analoge Eigenschaften auch für die Fälle der innern Reibung, Diffusion und

132) *Eddy*, Ohio Mech. Inst. (1883), p. 26.

133) *Simon*, Paris C. R. 83 (1876), p. 726.

134) *Violi*, Nuovo Cim. (3) 14 (1883), p. 183, 207; Acc. d. Lincei (3) 7 (1883).

135) *Donnini*, Nuovo Cim. (3) 6 (1879), p. 97.

136) *J. J. Thomson*, London Proc. Roy. Soc. 38 (1885), p. 464; 39 (1885), p. 23.

137) *Cellérier*, J. de math. (4) 7 (1891), p. 141.

138) *Staigmüller*, Ann. Phys. Chem. 66 (1898), p. 654.

139) *Richarz*, Ann. Phys. Chem. 48 (1893), p. 481.

140) Lord *Kelvin*, London Proc. Roy. Soc. 50 (1892), p. 79; Phil. Mag. (5) 33 (1892), p. 466; Nature 44 (1892), p. 355; Baltimore lectures, appendix B; *Boltzmann*, Münch. Ber. 22 (1892), p. 334; *Bryan*, Camb. Trans. 8 (1894), p. 250; *Bur-bury*, Phil. Trans. 183 (1892), p. 407.

141) *Burnside*, Edinb. Trans. (1887); *Boltzmann*, Berl. Ber. 52 (1888), p. 1395.

142) *Rayleigh*, Phil. Mag. (5) 33 (1892), p. 250; ebenda 49 (1900), p. 98; *Bryan*, Arch. Néerl. (2) 5 (1900), p. 279.

143) *Bryan*, Rep. Brit. Ass. Oxford 1894.

144) *Boltzmann*, Wien. Ber. (2) 66 (1872), p. 333; 95 (1887), p. 153; Gas-theorie 2, Abschn. VII; *Lorentz*, Wien. Ber. 95 (1887), p. 115.

145) *Boltzmann*, Wien. Ber. 63 (1871), p. 397; 76 (1877), p. 373; 90 (1884), p. 231; J. f. Math. 100 (1886), p. 201; *Einstein*, Ann. Phys. 9 (1902), p. 417; 11 (1903), p. 170.

146) *van der Waals*, Amsterd. Versl. 3 (1895), p. 205.

Wärmeleitung. Er wurde in diesen Fällen von Lord *Rayleigh*¹⁴⁷⁾ als Dissipationsfunktion bezeichnet und leistet, abgesehen von seiner physikalischen Bedeutung, auch in rein mathematischer Hinsicht gute Dienste, indem er die Gewinnung der allgemeinen Gleichungen für diese Phänomene auf die Lösung einer Minimumaufgabe zu reduzieren gestattet¹⁴⁸⁾.

Aus den in voriger und dieser Nummer entwickelten Sätzen wurde endlich eine Theorie der Dissoziation der Gase abgeleitet, welche im Wesen mit der von *Gibbs* aus der allgemeinen Wärmetheorie hergeleiteten in Übereinstimmung steht, aber noch gewisse molekulare Eigenschaften zu berechnen gestattet¹⁴⁹⁾. Andere kinetische Theorien der Dissoziation gaben *Pfaundler*¹⁵⁰⁾, *Hicks*¹⁵¹⁾, *Jäger*¹⁵²⁾.

F. Van der Waals Theorie.

29. Berücksichtigung der Ausdehnung der Moleküle. Der *Newton* für die Theorie der Abweichungen der Gase vom *Boyle-Charles*-schen Gesetz war *van der Waals*¹⁵³⁾. Seine Theorie zerfällt in zwei Teile: erstens die Berücksichtigung des Umstandes, dass die Moleküle, welche als absolut elastische undeformierbare Kugeln betrachtet werden, nicht im mathematischen Sinne unendlich klein sind. Zweitens die Berücksichtigung der Anziehungskräfte, welche zwischen den Molekülen wirken, wenn die Entfernung ihrer Mittelpunkte grösser als ihr Durchmesser, aber doch noch klein gegenüber den Dimensionen des Gefässes ist.

Im ersten Teile wird folgende Aufgabe der analytischen Mechanik behandelt: In einem Gefässe bewegen sich sehr viele Kugeln von der erwähnten Beschaffenheit unregelmässig nach allen Richtungen. Ihr mittleres Geschwindigkeitsquadrat sei c^2 ; p_d sei der scheinbare Druck auf die Flächeneinheit, v das Volumen, in welchem durchschnittlich so viele Kugeln enthalten sind, als auf die Masseneinheit gehen; das

147) *Rayleigh*, Rep. Brit. Ass. Aberdeen 1885, p. 911.

148) *Boltzmann*, Wien. Ber. 78 (1883), p. 861; Gastheorie 2, Abschn. VI; *Natanson*, Phil. Mag. (5) 39 (1895), p. 455; Paris C. R. 117 (1893), p. 539; Zeitschr. f. phys. Chem. 13 (1894), p. 437.

149) *Boltzmann*, Wien. Ber. 88 (1883), p. 861; 105 (1896), p. 695; Gastheorie 2, p. 193.

150) *Pfaundler*, Ann. Phys. Chem. 131 (1867), p. 55.

151) *Hicks*, Phil. Mag. (5) 3 (1877), p. 401.

152) *Jäger*, Wien. Ber. 100 (1891), p. 1182; 104 (1895), p. 671.

153) Siehe die eingangs cit. Lehrbücher.

von den Kugeln selbst erfüllte Volumen sei dabei ω , dann findet man leicht

$$(41) \quad p_d = c^2 f(v),$$

oder wenn man der Funktion $f(v)$ die Form giebt $\frac{1}{v-b}$, wobei im allgemeinen b wieder eine Funktion von v ist,

$$(42) \quad p_d = \frac{c^2}{v-b}$$

und es wird sich darum handeln, die Funktionen $f(v)$ oder b zu bestimmen.

Diese Aufgabe stellte sich schon *Daniel Bernoulli*¹⁵⁴⁾ und gelangte einfach zum Resultate $b = \omega$. *van der Waals* findet l. c. $b = 4\omega$, bemerkt jedoch selbst, dass b wachsen muss, wenn v nicht mehr gross gegen ω ist, dass also die Annahme der Konstanz von b nur eine angenähert richtige ist. Zu demselben Werte gelangten *Korteweg*¹⁵⁵⁾ und *O. E. Meyer*¹⁵⁶⁾, indem sie wie *van der Waals* bei ihrer Berechnung zunächst den Ausdruck für die mittlere Weglänge korrigierten. *Kool*¹⁵⁷⁾ giebt eine Kritik und Verallgemeinerungen. Den Rechnungen *Bernoulli*'s schliesst sich *Dühring*¹⁵⁸⁾ an. Schon *van der Waals* machte bei seinen Rechnungen vom *Clausius*'schen Virialsatze Gebrauch, ohne jedoch denselben überall konsequent anzuwenden. Die Notwendigkeit hiervon betonte zuerst *Maxwell*¹⁵⁹⁾, der auch schon eine neue Formel aufstellt, die aber offenbar infolge von Rechenfehlern falsch ist. Nach derselben Methode löste zuerst *H. A. Lorentz*¹⁶⁰⁾ das Problem in exakter und richtiger Weise. Er findet, dass $f(v)$ für grosse Werte des v in eine Reihe von der Form:

$$(43) \quad \frac{1}{v} \left(1 + \frac{C_1}{v} + \frac{C_2}{v^2} + \dots \right)$$

entwickelt werden kann, wogegen es, wenn v gleich demjenigen Volumen ist, das die Moleküle bei dichtester Lagerung einnehmen, also etwa für

154) *D. Bernoulli*, Hydrodynamica, Argentorati 1738, p. 202.

155) *Korteweg*, Arch. Néerl. 2 (1875), p. 241; Ann. Phys. Chem. 12 (1881), p. 186.

156) *O. E. Meyer*, Gasttheorie. 2. Aufl., p. 326.

157) *Kool*, Soc. Vaudoise (3) 28 (1892), p. 1; (3) 30 (1894), p. 209; (4) 37 (1901), p. 383.

158) *Dühring*, Neue Grundgesetze zur rationellen Physik und Chemie, Leipzig 1878.

159) *Maxwell*, Nature 10 (1874), p. 477; Papers 2, p. 414.

160) *Lorentz*, Ann. Phys. Chem. 12 (1881), p. 127; *van der Waals*, Contin. 2. Aufl., 1, p. 55.

$$(44) \quad v = \frac{3\sqrt{2}}{\pi} \omega = 1,45048 \omega = \frac{3\sqrt{2}}{4\pi} b$$

unendlich wird. Für den Koeffizienten C_1 findet *Lorentz* den Wert $b = 4\omega$. Die *van der Waals'sche* Annahme $f(v) = \frac{1}{v-b}$ erfüllt also nur die zwei Bedingungen: erstens, dass sie für grosse v bis auf Glieder von der Grössenordnung $\frac{b^2}{v^2}$ mit $f(v)$ übereinstimmt und zweitens, dass sie für Werte des v von der Grössenordnung des b selbst unendlich wird. Diese rohe Nachbildung der wirklichen Form der Funktion $f(v)$ genügt schon, eine so frappante qualitative Übereinstimmung zwischen der *van der Waals'schen* Formel und der Erfahrung zu bewirken. Um die wahre Form von $f(v)$ zu erhalten, müsste man b gleich einer solchen Funktion von v setzen, welche für grosse Werte des v gegen die Grenze 4ω konvergiert, mit abnehmendem Werte des v aber so abnimmt, dass sie für $v = \frac{3\sqrt{2}}{\pi} \omega$ gleich v wird. *Jäger*¹⁶¹⁾ berechnete die Funktion $f(v)$, indem er aus der korrigierten Zeit, die im Mittel zwischen zwei Zusammenstössen vergeht, die Vermehrung der Bewegungsgrösse der Moleküle berechnet. Er fand die Resultate *Lorentz's* bestätigt und berechnete auch den Koeffizienten C_2 . Es ergab sich

$$C_2 = \frac{5b^2}{8}$$

*Boltzmann*¹⁶²⁾ bestätigte die *Jäger'schen* Rechnungen durch direkte Berechnung der Stösse an die Wand und der dieser mitgeteilten Bewegungsgrösse¹⁶³⁾ und ausserdem noch durch Berechnung des Druckes mittels der durch die *H-Funktion* dargestellten Wahrscheinlichkeitsgrösse¹⁶⁴⁾. *van der Waals* findet einen andern Wert für C_2 .¹⁶⁵⁾

Der Koeffizient C_3 wurde zuerst von *van Laar*¹⁶⁶⁾, dann von *Boltzmann*¹⁶⁷⁾ berechnet. Beide Werte stimmen nicht überein. Über den Wert von C_3 und die mittlere Weglänge vergleiche auch *van der Waals jun.*¹⁶⁸⁾ und *Kohnstamm*¹⁶⁹⁾. *Van der Waals* behandelte dieselbe Aufgabe auch für Gasgemische¹⁷⁰⁾.

161) *Jäger*, Wien. Ber. 105^{2a} (1896), p. 15.

162) *Boltzmann*, Wien. Ber. 105 (1896), p. 695.

163) *Boltzmann*, Gastheorie 2, p. 148.

164) *Boltzmann*, Gastheorie 2, p. 174.

165) *van der Waals*, Continuität 1, 2. Aufl., p. 65.

166) *van Laar*, Amsterd. Proc. Roy. Acad. 1 (1899), p. 273; Arch. Teyler, (2) 6, 3^{me} partie (1899), 7, 3^{me} partie (1901).

167) *Boltzmann*, Amsterd. Proc. Roy. Acad. 1 (1899), p. 398; vgl. auch *Happel*, Gött. Nachr. 1905, Heft 3.

168) *Van der Waals jun.*, Amsterd. Proc. Roy. Acad. 5, März (1902), p. 487.

Weitere Ausführungen hierzu bringt der Artikel von *Kamerlingh-Onnes* über die Zustandsgleichung.

30. Van der Waals'sche und andere Zustandsgleichungen. Der kinetische Druck p_d , den die Moleküle vermöge ihrer fortschreitenden Bewegung ausüben, hat das Gleichgewicht zu halten, erstens dem äusseren auf dem Gase lastenden Drucke p und zweitens dem Bestreben sich zusammenzuziehen, welches die Gasmasse vermöge der anziehenden Kräfte der Moleküle hat und welches die Oberflächenspannung p_i heisst. Diese letztere Grösse berechnet *van der Waals* nach einer der Kapillaritätstheorie von *Poisson* und *Laplace* nachgebildeten Weise.

Wenn die Wirkungssphäre der Molekularattraktion zwar klein gegen die Dimensionen des Gefässes, aber gross gegen den durchschnittlichen Abstand zweier Moleküle ist, so ist p_i von der Temperatur unabhängig und dem Quadrate des Volumens v der Masseneinheit verkehrt proportional. Es ist also

$$(45) \quad p_i = \frac{a}{v^2}.$$

Wenn die letztere Bedingung nicht erfüllt ist, so erscheint a als Funktion der Temperatur¹⁷¹).

Van der Waals betrachtet a als konstant und erhält aus der Gleichung $p_d = p + p_i$ durch Substitution der Werte (42) und (45)

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = c^3 A,$$

wobei A eine Konstante ist. Unter der Annahme, dass bei gleicher Temperatur die mittlere lebendige Kraft eines Moleküls für alle vollkommenen und unvollkommenen Gase dieselbe ist und bei Wahl eines idealen Gases als thermometrische Substanz, folgt also die definitive *van der Waals'sche* Formel

$$(46) \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT.$$

Genauere Angaben über dieses Gesetz, insbesondere auch nach der historischen und experimentellen Seite, bringt der Artikel von *Kamerlingh-Onnes* über die Zustandsgleichung. Hier mögen nur einige allgemeine Erläuterungen Platz finden.

169) *Kohnstamm*, Amsterd. Proc. Roy. Acad., Mai 1904.

170) l. c. und Amst. Akad. 23, Nov. 1898.

171) *Thumirz*, Wien. Ber. 111 (1902), p. 524; *Bakker*, Zeitschr. f. phys. Chem. 14 (1894), p. 664. Die Betrachtung der Wirkung einer teilweisen Assoziation der Moleküle zu grösseren liefert ähnliche Formeln. *Jäger*, Wien. Ber. 101 (1892), p. 1675. Vgl. auch den Artikel von *Kamerlingh-Onnes* über die Zustandsgleichung.

Die Relation zwischen p und v , welche folgt, wenn man die Temperatur T konstant setzt, nennt man eine Isotherme. Wenn T grösser ist als eine bestimmte (die kritische) Temperatur, so nimmt p mit wachsendem v kontinuierlich ab. Dies gilt auch noch für die kritische Temperatur, für welche aber p bei einem gewissen v (dem kritischen Volumen) ein Maximum-Minimum hat, dessen Betrag der kritische Druck heisst. Für Temperaturen, die kleiner als die kritische sind, zeigt p mit wachsendem v zuerst ein Minimum und dann ein Maximum. Zwischen beiden wächst der Druck p mit wachsendem Volumen, was also, praktisch unmöglich, labilen Zuständen entspricht.

An Stelle dieser Zustände tritt tatsächlich ein Nebeneinanderbestehen der tropfbarflüssigen und dampfförmigen Phase, welches graphisch durch eine konstantem Drucke entsprechende Gerade dargestellt wird. Dieselbe ist nach *Maxwell* und *Clausius*¹⁷²⁾ in solcher Höhe zu ziehen, dass kein Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatze eintritt, wenn ein Durchlaufen der labilen Zustände als möglich vorausgesetzt wird. Alles dies entspricht qualitativ dem wirklichen Verhalten der Gase, Dämpfe und Flüssigkeiten. Nur quantitativ zeigen sich Abweichungen, die sonst klein, aber in der Nähe des kritischen Punktes erheblich sind. Die Bestimmung der Grösse b aus den Abweichungen eines Gases vom *Boyle-Charles'schen* Gesetz liefert eine neue Methode zur Bestimmung der Grösse der Moleküle. Vergleiche die citierten Bücher von *van der Waals* und *Jeans*.

Drückt man Druck, Temperatur und Volumen als Vielfache der entsprechenden kritischen Grössen aus, so erhält man für jede Substanz drei Zahlen, zwischen denen eine, von der Natur der Substanz völlig unabhängige, Gleichung besteht. Diese heisst das Gesetz der korrespondierenden Zustände, welches in dem Artikel von *Kamerlingh-Onnes* über die Zustandsgleichung ausführlich behandelt werden wird.

Über die Anwendung der *van der Waals'schen* Formel auf die Berechnung des *Joule-Thomson'schen* Versuches vergleiche die Anmerkungen¹⁷³⁾ zu p. 543. Da die *van der Waals'sche* Formel die Kohäsionskräfte der Gasmoleküle liefert, so kann aus derselben auch die Verdampfungswärme berechnet werden¹⁷³⁾.

172) *Maxwell*, Nature März 1875; *Clausius*, Ann. Phys. Chem. 14 (1881), p. 279, 492. Über die kinetische Interpretation dieser Bedingung siehe *Kamerlingh-Onnes*, Arch. Néerl. 30 (1896), p. 128; *Boltzmann*, Gastheorie 2, p. 175; Verhandl. Ges. Naturf. u. Ärzte, Düsseldorf 74 (1898).

173) *Bakker*, Zeitschr. f. phys. Chem. 18 (1895), p. 519. Vergl. auch *Stefan*, Ann. Phys. Chem. 29 (1886), p. 655.

Eine Formel für die Abweichung der Gase vom *Boyle-Charles'schen* Gesetze wurde schon von *Regnault* aufgestellt. Über diese und andere ältere Formeln sowie über Modifikationen des *van der Waals'schen* Gesetzes vergleiche *F. Roth*¹⁷⁴⁾ und *Guye*¹⁷⁵⁾; eine ausführliche Darstellung bringt der Artikel von *Kamerlingh-Onnes*.

*Sutherland*¹⁷⁶⁾ findet eine Zustandsgleichung unter Voraussetzung einer der vierten Potenz der Entfernung der Moleküle verkehrt proportionalen Anziehung, während *Bohl*¹⁷⁷⁾ eine der zweiten Potenz der Entfernung verkehrt proportionale Anziehung annimmt.

G. Verallgemeinerung der kinetischen Methoden.

31. Kinetische Theorie der tropfbaren Flüssigkeiten und festen Körper. Da die *van der Waals'sche* Formel ebenso das Verhalten der tropfbaren Flüssigkeiten wie das der Gase bestimmt, so ist in dieser bereits eine kinetische Theorie der tropfbaren Flüssigkeiten implizite enthalten. Von diesem Standpunkte ausgehend, hat zuerst *Kamerlingh-Onnes*¹⁷⁸⁾ eine spezielle Theorie der tropfbaren Flüssigkeiten ausgearbeitet, welche in dessen Artikel über die Zustandsgleichung dargestellt werden wird.

Eine Reihe von Abhandlungen widmet *Jäger*¹⁷⁹⁾ diesem Gegenstande. Derselbe geht von den beiden *Laplace'schen* Kapillaritätskonstanten und deren Veränderlichkeit mit der Temperatur, sowie von dem *Maxwell'schen* Geschwindigkeitsverteilungsgesetze aus, welches er in eigentümlicher Weise auf die Lostrennung der Dampfmoleküle von der Flüssigkeit anwendet. Er behandelt die Gesetze des Dampfdruckes, der Ausdehnung, innern Reibung, Wärmeleitung der tropfbaren Flüssigkeiten und anderes.

Eine mathematisch konsequente, aber von speziellen Vorstellungen ausgehende kinetische Theorie der Flüssigkeiten entwickelt *Voigt*¹⁸⁰⁾. Derselbe beschränkt sich nämlich auf ideale tropfbare Flüssigkeiten. Er nennt eine tropfbare Flüssigkeit ideal, wenn die Moleküle bei

174) *Roth*, Ann. Phys. Chem. 11 (1880), p. 1.

175) *Guye*, Chem. News 64 (1891), 281.

176) *Sutherland*, Phil. Mag. 22 (1888), p. 81; (5) 35 (1893), p. 211; (5) 39 (1895), p. 1.

177) *P. Bohl*, Ann. Phys. Chem. 36 (1889), p. 334.

178) *Kamerlingh-Onnes*, Amsterdam Acad. 1881; Arch. Néerl. 30 (1896), p. 101.

179) *Jäger*, Wien. Ber. 99 (1890), p. 860, 1028; Wien. Ber. 100 (1891), p. 245; 101 (1892), p. 920; 102 (1893), p. 254, 484; 110 (1901), p. 1142; Ann. Phys. Chem. 67 (1899), p. 894.

180) *Voigt*, Gött. Nachr. 1896 Heft 4, 1897 Heft 1.

unmittelbarer Berührung sich wie unendlich wenig deformierbare elastische Körperchen stossen und ausserdem eine Fernwirkung auf einander ausüben, welche zwar in endlicher Entfernung verschwindet, aber doch mit wachsender Entfernung so langsam abnimmt, dass für ihre Gesamtwirkung auf ein Molekül nicht die wenigen unmittelbar benachbarten Moleküle, sondern fast nur die in einem grösseren Umkreise liegenden in Betracht kommen. Ohne behaupten zu wollen, dass diese Annahme für wirkliche Flüssigkeiten unbedingt erlaubt sei, stellt sich *Voigt* bloss die Aufgabe, sie mathematisch konsequent durchzubilden und ihre teilweise Übereinstimmung mit der Erfahrung zu konstatieren. *Voigt* unterscheidet zwischen Flüssigkeiten mit einatomigen Molekülen und solchen, wo sich die Moleküle zu grösseren Aggregaten vereinigen. Er berechnet die Gesetze des Dampfdruckes, die Verdampfungswärme, spezifische Wärme, Kompressibilität, sowie auch die innere Reibung und Wärmeleitung.

Die kinetische Bedingung des Gleichgewichtes zwischen der verdampfenden Flüssigkeit und den darüberstehenden Dampfmolekülen wird sehr eingehend untersucht von *Dieterici*¹⁸¹⁾. Speziell die Theorie der Kapillarität vom Standpunkte der *van der Waals'schen* Anschauungen wurde von diesem selbst¹⁸²⁾ und mehreren andern entwickelt¹⁸³⁾.

Auf einer andern Basis als der *van der Waals'schen* Theorie beruhen die kinetischen Theorien der Flüssigkeiten von *de Heen* und *Eddy*¹⁸⁴⁾. Ersterer unterscheidet die gasogenen und liquidogenen Moleküle, welche letztere weit zusammengesetzter sind. Er gelangt zu einer der siebenten Potenz der Entfernung verkehrt proportionalen Anziehung der Flüssigkeitsmoleküle; letzterer versucht verschiedene Anziehungsgesetze, Summen zweier Potenzen trigonometrischer Funktion u. s. w.

181) *Dieterici*, Ann. Phys. Chem. 66 (1898), p. 826.

182) *van der Waals*, Amsterdam Acad., Deel 1, Nr. 8 (1893); Zeitschr. f. phys. Chemie 13 (1894), p. 657.

183) *Stefan*, Ann. Phys. Chem. 29 (1886), p. 655; *Janet*, J. de phys. (2) 5 (1886), p. 328; *Eötvös*, Ann. Phys. Chem. 27 (1886), p. 448; *Delsaul*, Ann. Soc. sc. de Bruxelles 1887/88, 12, p. 18; *Sutherland*, Zeitschr. f. phys. Chemie 17 (1895), p. 536; *Bakker*, Zeitschr. f. phys. Chemie 28 (1899), p. 708; 34 (1900), p. 168; 48 (1904), p. 1; J. de phys. (3) 8 (1899), p. 545; (3) 9 (1900), p. 394; (4) 1 (1902), p. 105; (4) 2 (1903), p. 354; Ann. Phys. (4) 11 (1903), p. 207; *Rayleigh*, Phil. Mag. (6) 33 (1892), p. 209, 468.

184) *De Heen*, Ann. chim. phys. (6) 5 (1885), p. 83; *Eddy*, Ohio Proc. mech. Instit. 2 (1888), p. 82; vgl. auch *Konowaloff*, J. d. russ. phys.-chem. Ges. 18 (1) (1886), p. 395; *Stankewitsch*, Warschau Mem. Naturf. Ges. 1889—1890.

31. Kinetische Theorie der tropfbaren Flüssigkeiten und festen Körper. 557

Eine Theorie der festen Körper versuchen *Slotte*¹⁸⁵) und *Sutherland*¹⁸⁶); auch *Mie*¹⁸⁷) kommt auf die festen Körper und sogar deren elektrische Eigenschaften zu sprechen. Dynamische Modelle zur Darstellung der Eigenschaften fester Körper giebt Lord *Kelvin* in den *Baltimore Lectures*.

Die Theorie der Lösungen, welche wegen der Analogien der Gesetze für das Verhalten verdünnter Lösungen mit den Gasgesetzen in so engem Zusammenhange mit der Gastheorie stehen, wurden vom gastheoretischen Standpunkt behandelt von *Boltzmann*¹⁸⁸) und *Lorentz*¹⁸⁹). Auf einem mehr allgemeinen kinetischen Standpunkt stehen die Arbeiten von *Riecke*¹⁹⁰), *Jäger*¹⁹¹), *Schenk*¹⁹²). Den osmotischen Druck bestimmen durch die analoge Formel, wie sie *van der Waals* für den Gasdruck aufstellte, *Bredig*¹⁹³), *Noyes*¹⁹⁴), *Barmwater*¹⁹⁵). Über die vielfach auf demselben Standpunkte, wie die Gastheorie, stehende Theorie der Elektronen vgl. Nr. 28 gegen Schluss.

185) *Slotte*, Helsingfors 1899, Förhandling. Finska Vet. Soc. (1901), 43.

186) *Sutherland*, Phil. Mag. (5) 32 (1891), p. 524.

187) *Mie*, Ann. Phys. (4) 11 (1903), p. 657; vgl. auch *Mousson*, Arch. sc. phys. (3) 2 (1879), p. 505.

188) *Boltzmann*, Zeitschr. f. phys. Chemie 6 (1891), p. 418; 7 (1891), p. 88.

189) *Lorentz*, Zeitschr. f. phys. Chemie 7 (1891), p. 36.

190) *Riecke*, Zeitschr. f. phys. Chemie 6 (1890), p. 565; Phil. Mag. (5) 32 (1891), p. 562).

191) *Jäger*, Wien Ber. 100^{2a} (1891), p. 493; 101^{2a} (1892), p. 400.

192) *Schenk*, Zeitschr. f. phys. Chemie 20 (1896), p. 141.

193) *Bredig*, Zeitschr. f. phys. Chemie 4 (1889), p. 444.

194) *Noyes*, Zeitschr. f. phys. Chemie 5 (1890), p. 53.

195) *Barmwater*, Zeitschr. f. phys. Chem. 28 (1899), p. 115.

(Abgeschlossen im Oktober 1905.)