

ÜBER DAS GLEICHGEWICHT DER LEBENDIGEN KRAFT UNTER GASMOLEKÜLEN ¹⁾

I. ÜBER DIE UMKEHRUNG DER ZUSAMMENSTÖSSE

§ 1. In den Betrachtungen des Herrn BOLTZMANN über das Wärmegleichgewicht unter mehratomigen Gasmolekülen ²⁾ wird folgender Satz angewandt: Wenn durch einen Zusammenstoss zwei Moleküle, welche die Bewegungszustände A und B besitzen, die Bewegungen A' und B' annehmen, so können auch umgekehrt durch einen Stoss zwei Theilchen von den Bewegungszuständen A' und B' zu A und B übergehen.

Dieser Satz scheint mir nicht allgemein giltig zu sein. Zwar kann die Bewegung eines Systems, zwischen dessen Theile nur von der Entfernung abhängige Anziehungen oder Abstossungen wirken, wenn sie in der einen Richtung möglich ist, auch in der entgegengesetzten Richtung vor sich gehen; man hat sich nur zu denken, dass plötzlich alle Geschwindigkeiten umgekehrt werden. Demgemäss können wir, wenn wir nach einem Stosse die Geschwindigkeiten der Punkte zweier Moleküle umkehren, diese letzteren wieder gegen einander laufen lassen und einen „umgekehrten“ Stoss erhalten. Allein dabei nehmen die Moleküle nicht wieder die Bewegungszustände an, welche sie vor dem ursprünglichen Stosse besaßen, sondern andere, welche sich von jenen durch die entgegengesetzte Richtung aller Geschwindigkeiten unterscheiden.

Um dieses kurz auszudrücken, will ich jeden Bewegungszustand durch einen Buchstaben andeuten, und einen Zusammenstoss so bezeichnen, dass ich vor und hinter dem Zeichen \rightarrow die

¹⁾ Sitzungsber. der Kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien, 2. abt. 95, 115, 1887. □ Diese Arbeit ist mit einigen Abänderungen erschienen in „Abhandlungen über theoretische Physik“ von H. A. Lorentz. Seite 124. Teubner, Leipzig, 1907.

²⁾ Sitzungsber. der Kais. Akad. Wien. 58. 517, 1868; 66, 275, 1872, Abschnitt IV; 72, 427, 1875, § 2.

³⁾ Sitzungsber. der Kais. Akad. Wien. 95, 115, 1887.

Symbole der Bewegungen schreibe, welche die Theilchen vor und nach dem Stosse haben.

Ein wirklich stattfindender Stoss sei dann:

$$[A, B] \rightarrow [A', B']. \quad (1)$$

Wenn man den Bewegungszustand, der aus A entsteht durch Umkehrung aller Geschwindigkeiten, mit $A (-)$ bezeichnet, so wird das Symbol für den Stoss, den man aus (1) erhält, indem man die Bewegungen rückläufig macht:

$$[A' (-), B' (-)] \rightarrow [A (-), B (-)]. \quad (2)$$

In der Abhandlung über mehratomige Gasmoleküle ist indess nicht von diesem Stosse die Rede, sondern von:

$$[A', B'] \rightarrow [A, B]. \quad (3)$$

Diesen Zusammenstoss werde ich im Folgenden das umgekehrte von (1) nennen.

§ 2. Um der Frage nach der Möglichkeit der Stösse (3) näher zu treten ¹⁾, betrachte ich einen speciellen Fall. Ich setze nämlich die Moleküle als glatte, starre, vollkommen elastische Körper von beliebiger Gestalt voraus. Ein solches Molekül wird, so lange es frei ist, neben der fortschreitenden Bewegung des Schwerpunktes eine rotirende Bewegung um diesen Punkt besitzen, welche ich kurz eine POINSOT'sche Bewegung nennen will. Beide Bewegungen zusammen bilden das, was ich die Bewegungsart des Moleküls nenne; dagegen beziehe ich das Wort Bewegungszustand auf augenblickliche Zustände, so dass bei jeder Bewegungsart eine Reihe von Bewegungszuständen durchlaufen wird, welche man auch als Phasen bezeichnen kann.

Wenn von der Lage eines Moleküls die Rede ist, meine ich damit die Weise, wie dasselbe gerichtet ist, abgesehen von dem Orte des Schwerpunktes.

Die Bewegungsgrössen der verschiedenen Theile eines Moleküls setze ich, indem ich sie nach dem Schwerpunkte verlege, zu einer resultirenden Bewegungsgrösse und einem Moment zusammen. Stoss (Momentankraft) nenne ich das Zeitintegral der Kraft, welche ein Molekül während der Begegnung mit einem zweiten

¹⁾ Mein College, HERT KAMERLINGH ONNES, machte mich zuerst auf diese Frage aufmerksam.

erleidet; indem wir diesen Stoss auch nach dem Schwerpunkte versetzen, erhalten wir ein Stosspaar mit einem bestimmten Momente, das wir auch kurz das Moment des Stosses nennen können. Natürlich setzt sich der Stoss mit der resultirenden Bewegungsgrösse, wie sie vor der Begegnung war, und ebenso das Moment des Stosses mit dem Momente der Bewegungsgrössen zusammen.

Die POINSON'SCHE Bewegung eines Moleküls ist durch das Moment der Bewegungsgrössen und die kinetische Energie der Rotation bestimmt ¹⁾.

Der Effect eines Zusammenstosses lässt sich in der Weise bestimmen, dass man zunächst die Intensität des Stosses als Unbekannte einführt, mittelst derselben die neuen Bewegungszustände berechnet und nachträglich die Unbekannte bestimmt aus der Bedingung, dass die gesammte kinetische Energie der beiden Moleküle durch die Wechselwirkung nicht geändert wird.

§ 3. Die Frage, ob der umgekehrte Stoss (3) möglich ist, kann man sich stellen, sowohl wenn man unter A, B, A', B' Bewegungszustände, als wenn man darunter Bewegungsarten versteht. Ich wähle die letztere Auffassung; erscheint dabei der Stoss unmöglich, so ist er es ebenso, wenn man mit A u.s.w. Bewegungszustände meint.

Es möge dann ein Molekül durch einen Stoss von der Bewegungsart A zu der Bewegungsart A' übergehen. In dem Momente, in welchem der Stoss stattfindet, habe dasselbe die in Fig. 1 durch den Durchschnitt P mit der Ebene QZZ' angedeutete Lage; Q sei der getroffene Punkt der Oberfläche des Theilchens, V die Berührungsebene in Q , Z der Schwerpunkt, Z' dessen Projection auf V , F der Stoss, der natürlich normal zu V ist, mithin $F \times QZ'$ das Moment desselben. Wenn es nöthig ist, unterscheide ich die beiden Punkte, den einen auf der Oberfläche des Moleküls, den anderen in der Ebene V , welche in Fig. 1 zusammenfallen, als Q_m und Q_v . Die Gerade ZZ' wird auch LL genannt werden.

Wir fragen nun, ob es möglich ist, dass das Molekül, wenn es die neue Bewegungsart A' hat, durch einen Stoss zu der ursprünglichen Bewegungsart zurückkehrt. Soll das der Fall sein, so müssen durch diesen Stoss die resultirende Bewegungsgrösse, das

¹⁾ Ist nämlich E diese Energie, K das Moment der Bewegungsgrössen, so bestimmt der Ausdruck $\sqrt{2E}/K$ die Entfernung vom Schwerpunkte für die Ebene, welche fortwährend durch das Centralellipsoid berührt wird.

Moment der Bewegungsgrößen und die kinetische Energie gerade die entgegengesetzten Veränderungen erleiden, wie durch den Stoss F . Wir wollen uns mit der Energie vorläufig nicht beschäftigen. Damit für die beiden anderen Größen die Änderungen entgegengesetzt werden wie in Fig. 1, muss zunächst bei dem umgekehrten Vorgange der Stoss wieder den Werth F haben, aber entgegengesetzt gerichtet sein, wie in jener Figur. Wenn wir an dem Punkt der Oberfläche, der von dem Stosse $-F$ getroffen wird, eine Tangentialebene legen, so muss diese die Richtung von V haben; wir können sogar, da ein Molekül von bestimmtem Bewegungszustande den Stoss $-F$ empfangen kann, während sich sein Schwerpunkt an jedem beliebigen Orte befindet, annehmen, dass das Theilchen im Momente des Stosses $-F$ die Ebene V wieder in dem Punkte Q_v berührt. Nur muss dann das Molekül an der anderen (negativen) Seite von V liegen als in Fig. 1 und soll nun noch das Moment des Stosses dem Momente in dieser Figur gleich und entgegengesetzt sein, so muss der Schwerpunkt (Fig. 2) wieder in der nämlichen Geraden LL liegen, wie in Fig. 1.

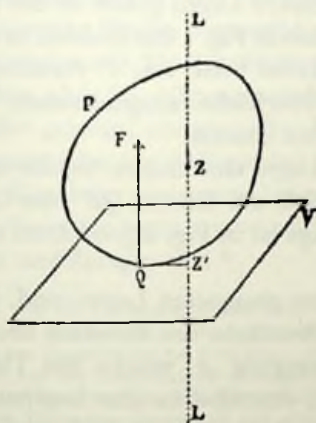


Fig. 1.

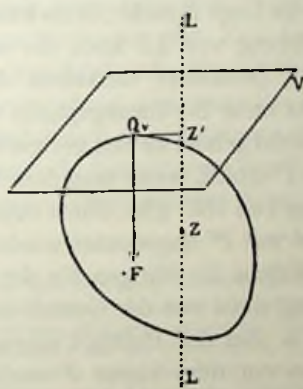


Fig. 2.

§ 4. Nicht in jeder Lage kann das Molekül die Ebene V an der negativen Seite in Q_v berühren, so dass gleichzeitig der Schwerpunkt in LL fällt. Denn der Punkt seiner Oberfläche, welcher Berührungspunkt werden soll, muss der Bedingung genügen, dass die Normale in demselben einen bestimmten Abstand ($= Q_v Z'$) zu Z hat. Alle Punkte der Oberfläche, welche diese

Eigenschaft besitzen, liegen in einer Curve (oder in einem System zweier oder mehrerer Curven). Jeden Punkt davon kann man zum Berührungspunkt machen; hat man aber einen bestimmten Punkt gewählt, so kann das Molekül nur noch in einer Weise in die Lage der Fig. 2 gebracht werden. In dem man nach und nach jeden Punkt der Curve zum Berührungspunkt mit V macht, erhält man eine ganze Reihe von Lagen, in welchen der Stoss — F in der erforderlichen Weise geschehen kann. Lässt man das Theilchen, während man den Schwerpunkt festhält, alle diese Lagen durchlaufen, so wird irgend eine im Molekül durch Z gezogene Gerade, etwa eine der Trägheitsaxen, eine Kegelfläche beschreiben, welche zur Versinnlichung der Reihenfolge der erwähnten Lagen dienen kann. Man muss sich dabei erinnern, dass, sobald die eine Trägheitsaxe mit einer bestimmten Linie der Kegelfläche zusammenfällt, auch die anderen Axen ganz bestimmte Richtungen haben müssen. Wenn zwei oder mehr Curven der genannten Art auf der Oberfläche des Moleküls gezogen werden können, besteht auch der Kegel aus mehreren Theilen.

Zu den für den Stoss — F geeigneten Lagen gehört in der Regel die Lage P nicht; denn wenn man in Fig. 1 das Molekül in der Richtung von LL nach der negativen Seite von V verschiebt, wird, besondere Gestalten der Oberfläche ausgenommen, Q , nicht mehr Berührungspunkt werden können.

Wohl gehört zu den geeigneten Lagen eine andere, welche man aus P erhält, wenn man dem Molekül um die Axe QZ' eine Drehung von 180° gibt. Diese neue Lage ist in Fig. 2 gezeichnet und wird mit P' angedeutet werden.

Welche die übrigen für den Stoss geeigneten Lagen sind, das hängt ganz von der Gestalt der Oberfläche des Moleküls ab.

§ 5. Bei der POINSOT'schen Bewegung A , welche das Theilchen vor dem Stosse F ausführt, durchlief es eine bestimmte Reihe von Lagen; ebenso bei der Bewegung A' . Soll nun das Molekül durch den Stoss — F von der Bewegungsart A' zu A zurückkehren, so muss dieser Stoss bei einer Lage geschehen, welche die beiden Bewegungen mit einander gemein haben; ausserdem muss diese Lage zu den oben betrachteten für den Stoss geeigneten gehören. Wird diesen verschiedenen Bedingungen genügt, so lässt sich zeigen, dass der Stoss nicht nur die resultirende Bewegungsgrösse und das Moment der Bewegungsgrössen in der

erforderlichen Weise verändert, sondern auch die kinetische Energie ¹⁾, dass er also wirklich die Bewegungsart *A* wiederherstellt.

Die Lage *P* gehört den beiden POINSOT'schen Bewegungen *A* und *A'* gleichzeitig an, aber sie ist, wie wir sahen, für den Stoss nicht geeignet; die Lage *P'* andererseits ist das wohl, aber sie kommt in der Regel weder bei *A* noch bei *A'* vor. Denn, wenn man bei einer POINSOT'schen Bewegung den Körper von einer der wirklich vorkommenden Lagen aus um 180° um eine beliebige Axe dreht, erhält man eine Lage, welche der Körper bei der POINSOT'schen Bewegung nie erreicht haben würde ²⁾. Die Richtung *QZ'* (Fig. 1) ist aber, der Bewegungsart *A* gegenüber, wirklich eine beliebige Axe.

Ich will jetzt zeigen, dass auch keine andere Lage als *P* und *P'* den gestellten Bedingungen genügen kann. Dieser Beweis lässt sich am einfachsten führen, wenn die Bewegungen *A* und *A'* derart sind, dass das Molekül nach bestimmten Zeitintervallen immer wieder zu den nämlichen Lagen zurückkehrt. Man betrachte dann eine der Trägheitsaxen α des Moleküls. Dieselbe beschreibt bei *A* und *A'* jedesmal einen geschlossenen Kegel; eine solche Fläche beschreibt sie auch, wenn man dem Theilchen successive alle für den Stoss geeigneten Lagen gibt. Drei Kegel haben aber im Allgemeinen keine beschreibende Linie mit einander gemein; ein specieller Zusammenhang zwischen den Flächen ist aber im vorliegenden Falle dadurch ausgeschlossen, dass der Kegel der geeigneten Lagen durch die Gestalt der Oberfläche des Moleküls bedingt wird, während die beiden anderen Kegel davon unabhängig sind ³⁾.

¹⁾ Wie wir § 2 bemerkten, ist eine POINSOT'sche Bewegung bestimmt durch das Moment der Bewegungsgrößen und die kinetische Energie. Die erstere Grösse genügt aber zur Bestimmung der Bewegung, wenn auch eine der Lagen gegeben ist. Denn die Richtung des Momentes der Bewegungsgrößen gibt uns die Richtung der Ebene, welche das Trägheitsellipsoid fortwährend berühren muss, und, da wir eine Lage dieses Ellipsoides kennen, ist nur eine Entfernung jener Ebene vom Mittelpunkte möglich. Für die gegebene Lage kennt man dann auch die Rotationsaxe; die Winkelgeschwindigkeit aber lässt sich aus dem Momente der Bewegungsgrößen ableiten.

Aus dem hier Gesagten geht hervor, dass, wenn ein Molekül in einer Lage, welche zu der POINSOT'schen Bewegung *A* gehört, ein Moment der Bewegungsgrößen erhält, wie es bei dieser Bewegung vorkommt, es letztere nothwendig annehmen muss.

²⁾ Diese Lage könnte nur erreicht werden, wenn die Achse *QZ'* senkrecht stehen würde zu der bei der Bewegung vom Trägheitsellipsoid fortwährend berührten Ebene. (Bemerkung des Herausgebers).

³⁾ Man beachte hierbei, dass die Stoffvertheilung im Inneren des Moleküls keineswegs homogen zu sein braucht; das Trägheitsellipsoid kann also bei einer gegebenen Oberfläche noch jede Gestalt und Lage haben.

Und nun haben wir nur noch auf die eine Trägheitsaxe α unsere Aufmerksamkeit gerichtet. Betrachtet man auch die beiden anderen Axen β und γ , so kann man behaupten, dass sogar, ganz abgesehen von der Bewegungsart A' , keine einzige Lage, welche bei der Bewegung A vorkommt, für den Stoss geeignet sein kann. Die Kegelfläche, welche die Axe α bei der Bewegung A beschreibt, wird den Kegel, welcher die für den Stoss geeigneten Lagen vorstellt, in bestimmten beschreibenden Linien schneiden. Gibt man aber der Axe α die Richtung einer dieser Linien L , so muss die Axe β , wenn man eine für den Stoss geeignete Lage erhalten soll, eine Richtung haben, welche abweicht von derjenigen, welche sie annimmt, wenn α bei der POINROT'schen Bewegung mit L zusammenfällt.

§ 6. Complicirter verhält sich die Sache, wenn die POINROT'schen Bewegungen nicht periodisch sind. Die Axe α beschreibt dann bei jeder derselben nicht eine geschlossene Kegelfläche, sondern sie durchläuft einen Kegelraum (etwa den Raum zwischen zwei Kegeln), innerhalb dessen sie jede Richtung erreichen kann, wenn nur die Bewegung während hinreichend langer Zeit fortgesetzt wird. Die beiden zu den Bewegungen A und A' gehörigen Kegelräume können nun einen gewissen Raum mit einander gemein haben, welcher alle Richtungen der Axe α enthält, welche sowohl bei A als bei A' vorkommen können. Wählt man für α eine beliebige Richtung in diesem Raume, so werden die Richtungen von β , welche bei den Bewegungen A und A' vorkommen, nicht zusammenfallen; da aber dieses Zusammenfallen nur eine weitere Bedingung liefert, kann es innerhalb des letzterwähnten Kegelraumes eine Kegelfläche (eigentlich ein Stück einer solchen Fläche) geben, welche die Richtungen von α enthält, bei welchen jenes Zusammenfallen stattfinden kann. Diese Kegelfläche kann nun schliesslich durch den Kegel, der die für den Stoss geeigneten Lagen vorstellt, in einzelnen bestimmten beschreibenden Linien geschnitten werden, aber wenn man α in die Richtung einer dieser letzteren legt, und β in die Richtung, welche bei den Bewegungen A und A' vorkommt, wird β nicht so orientirt sein, wie das in einer für den Stoss geeigneten Lage der Fall sein muss.

§ 7. Zur weiteren Erläuterung wähle ich den Fall, dass die Bewegungsart A der Ruhezustand ist (auch was die progressive Be-

wegung betrifft). Durch den Stoss F wird dann das Theilchen in fortschreitende Bewegung und in Rotation gesetzt und die Frage nach der Möglichkeit der umgekehrten Zusammenstösse geht darauf hinaus, ob es möglich ist, das Molekül durch einen neuen Stoss wieder plötzlich zur Ruhe zu bringen.

In Betreff der Bedingungen, welchen dieser Stoss — F zu genügen hat, gilt dann wieder das früher Gesagte; auch jetzt kann man wieder die Reihenfolge der für den Stoss geeigneten Lagen aufsuchen. Da die Lage P , bei welcher das Theilchen den Stoss F erhielt, nicht zu dieser Reihe gehört, ist es unmöglich, dasselbe wieder in der ursprünglichen Lage zur Ruhe zu bringen. Wir können es aber als gleichgiltig betrachten, in welcher Lage letzteres geschieht, und dann genügt es, wenn nur eine der für den Stoss geeigneten Lagen bei der Bewegung A' vorkommt.

Das ist nun, wie schon gezeigt wurde, im Allgemeinen unmöglich, wenn diese Bewegung eine periodische ist. Ist sie das nicht, so kann die Sache möglich sein, aber braucht es nicht immer zu sein. Bei der POINSOT'schen Bewegung kann dann nämlich die eine Trägheitsaxe α alle Richtungen innerhalb eines bestimmten Kegelraumes erhalten, und in diesem Raume wird ein Stück der Kegelfläche liegen, welche die für den Stoss geeigneten Richtungen von α repräsentirt. Fügt man nun noch die Bedingung hinzu, welche aus der Betrachtung der Axe β hervorgeht, so sieht man ein, dass in einigen Fällen in dem erwähnten Theile der Kegelfläche eine oder mehrere beschreibende Linien allen Bedingungen genügen können, dass aber ebenso gut Fälle denkbar sind, in welchen jener Theil keine einzige derartige Linie enthält.

Speziell können wir die Frage verneinen, ob die Lage, welche ich früher P' genannt habe, bei der POINSOT'schen Bewegung A' vorkommt. Nach dem Stosse F (Fig. 1) wird, da das Molekül vorher in Ruhe war, die Axe des Momentes seiner Bewegungsgrössen senkrecht zur Ebene QZZ' gerichtet sein. Es sei R diese Axe, in einer bestimmten Richtung, etwa in der Figur nach vorn, genommen; sie ist als die Axe des Kegels zu betrachten, dessen Grundlinie POINSOT die Herpolodie nennt. Eine der Trägheitsaxen des Moleküls, etwa die früher mit α bezeichnete, ist die Axe des Kegels welcher über jenen ersten rollt.

Es sind nun Bewegungen möglich, bei welchen eine der beiden Richtungen längs dieser Axe (ich will sagen die positive) fortwäh-

rend einen spitzen Winkel mit R bildet. Dreht man dann aus einer der dabei vorkommenden Lagen das Molekül um 180° um eine Axe, welche mit QZ' (Fig. 1) parallel ist, und also senkrecht zur Richtung R steht, so wird die positive Richtung von α einen stumpfen Winkel mit R bilden; die neue Lage kann also bei der POINSON'Schen Bewegung nicht vorkommen.

§ 8. Beispielsweise betrachte ich den Fall eines Theilchens, das vor dem Stosse in Ruhe ist, noch unter speziellen Voraussetzungen. Ich wähle in Fig. 3 zur Ebene der Zeichnung die Ebene welche (Fig. 1) durch F und Z gelegt wird; dieselbe schneide die Oberfläche des Moleküls in der Curve S . Das Molekül sei, was sein

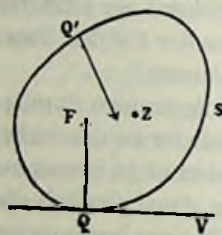


Fig. 3.

Gestalt betrifft, nicht symmetrisch in Bezug auf diese Ebene, wohl aber was die Trägheitsmomente betrifft. Es sei mithin die durch Z senkrecht zur Ebene der Zeichnung gezogene Gerade eine Hauptaxe. Durch den Stoss F entsteht dann einfach eine Rotation um diese Axe (welche wir als stabil voraussetzen). Dabei können nun keine anderen Punkte der Oberfläche mit

einer V parallelen Ebene in Berührung kommen, keine anderen also den Stoss — F empfangen als die Punkte, in welchen das Theilchen von einer senkrecht zur Ebene der Zeichnung stehenden Cylinderoberfläche berührt wird. Da die Oberfläche nicht symmetrisch in Bezug auf jene Ebene ist, wird der geometrische Ort der erwähnten Berührungspunkte nicht mit S zusammenfallen, sondern er wird im Allgemeinen theilweise über, theilweise unter dieser Curve liegen; es kann der Fall vorkommen, dass er mit S ausser Q nur noch einen einzigen Punkt Q' gemein hat. Kein anderer Punkt als Q und Q' kann als Berührungspunkt beim Stosse — F dienen, da bei jedem anderen das Moment des Stosses nicht in der Ebene ¹⁾ der Zeichnung fiel. Q aber ist deshalb nicht geeignet, weil ein dort angebrachter Stoss immer die Rotation, welche von F hervorgebracht wurde, beschleunigen wird, und der Punkt Q' wird, sogar wenn er (wie in der Figur) in letzterer Hinsicht eine geeignete Lage hat, nicht der Bedingung genügen, dass die Normale dort ebenso weit von Z entfernt ist als in Q .

¹⁾ Offenbar ist das Moment des Stosses hier geometrisch als Fläche mit Umlaufsinn gefasst worden und nicht als polarer Vektor. (Bemerkung des Herausgebers).

§ 9. Wenn nach diesen Betrachtungen die Unmöglichkeit der „umgekehrten“ Zusammenstöße bei der angenommenen Beschaffenheit der Moleküle nachgewiesen ist, wird man diese Stöße auch bei anderen Voraussetzungen über die Natur der Moleküle (wenn man letztere z.B. als Systeme sich anziehender Punkte auffasst) wohl nicht ohne Weiteres den Betrachtungen zu Grunde legen dürfen.

Eine Frage, welche mit der nach den umgekehrten Zusammenstößen zusammenhängt, ist die, ob in einer Gasmasse eine gewisse Bewegungsart der Theilchen, und eine andere, welche sich davon nur durch die entgegengesetzten Geschwindigkeiten unterscheidet, bei welcher also die nämlichen Lagen und Configurationen in umgekehrter Folge durchlaufen werden, in gleichem Masse auftreten, das heisst also, in der Bezeichnungsweise des § 1, ob die Bewegungsart A (—) ebenso oft vorkommt als die Bewegungsart A .

Wenn ruhende Moleküle durch einen Stoss ebenso gut die Bewegung A (—) als die Bewegung A erhalten könnten, wenn weiter ebenso gut Zusammenstöße der Art:

$$[A \text{ (—)}, B \text{ (—)}] \rightarrow [A' \text{ (—)}, B' \text{ (—)}],$$

wie solche der Art:

$$[A, B] \rightarrow [A', B']$$

stattfänden, so hätte man Grund, diese Frage bejahend zu beantworten.

Zunächst aber ist es nicht wahr (wenigstens bei der im Vorhergehenden vorausgesetzten Beschaffenheit der Moleküle), dass die beiden genannten Arten von Stößen gleich möglich sind. Denn wenn die Stöße:

$$[A, B] \rightarrow [A', B']$$

vorkommen, bestehen auch die Stöße:

$$[A' \text{ (—)}, B' \text{ (—)}] \rightarrow [A \text{ (—)}, B \text{ (—)}],$$

aber dann sind in der Regel, wie wir sahen, die Stöße:

$$[A \text{ (—)}, B \text{ (—)}] \rightarrow [A' \text{ (—)}, B' \text{ (—)}]$$

unmöglich.

Zweitens kann man auch nicht behaupten, dass ruhende Moleküle durch einen Stoss ebenso gut die eine als die andere der Bewegungsarten A und $A(-)$ erhalten können. Wenn nämlich ein Molekül in einer gewissen Lage durch einen Stoss aus dem Ruhezustand in die Bewegung $A(-)$ versetzt wird, so würde es, wenn es zuerst die Bewegung A hatte, und dann in der nämlichen Lage den gleichen Stoss erhielte, zur Ruhe gebracht werden. Die soeben ausgesprochene Behauptung ist aber gleichbedeutend mit der oben als unrichtig hingestellten Aussage, dass ein Theilchen ebenso gut die Bewegung A durch einen Stoss verlieren, als gewinnen kann.

§ 10. Für die Annahme, dass die Bewegungsarten oder die Bewegungszustände A und $A(-)$ in gleicher Häufigkeit unter den Molekülen eines Gases angetroffen werden, scheint mir nach diesen Betrachtungen kein hinreichender Grund zu bestehen. Man könnte noch meinen, einen solchen Grund durch Erwägungen über die Gleichheit der Eigenschaften eines Gases in verschiedenen Richtungen und dergleichen gewinnen zu können. Allerdings wird man zugeben, dass, wenn zwei Bewegungsarten betrachtet werden, bei welchen gleiche Geschwindigkeiten des Schwerpunktes in verschiedenen Richtungen vorkommen, und bei welchen die inneren Bewegungen in Bezug auf diese Richtungen die nämlichen sind, ebenso viele Moleküle die eine als die andere Bewegungsart zeigen werden. Ebenso dass Bewegungsarten, deren eine als das Spiegelbild der andern in Bezug auf eine feste Ebene betrachtet werden kann, in gleicher Häufigkeit vorkommen. Dass aber hieraus keineswegs auf das in gleichem Masse Vorkommen der Bewegungszustände A und $A(-)$ geschlossen werden darf, ist leicht zu zeigen. Man kann sich vorstellen, dass an jedem Molekül zwei Endpunkte zu unterscheiden sind, welche durch diese oder jene Eigenthümlichkeit von einander verschieden sind, und welche ich als die Pole P und Q bezeichnen will. Es ist nun ein Bewegungszustand A denkbar, bei welchem immer in Bezug auf die fortschreitende Bewegung der Pol P nach vorn gerichtet ist, und wobei dennoch den oben ausgesprochenen allgemeinen Bedingungen genügt wird. Bei dem entgegengesetzten Bewegungszustand $A(-)$ würde aber der Pol Q vorwärts gerichtet sein.

Die über das Auftreten der Bewegungsarten A und $A(-)$ gemachten Bemerkungen scheinen mir desshalb nicht ohne Interesse, weil sich zeigen lässt, dass die Annahme, dass entgegenge-

setzte Bewegungszustände in gleichem Masse vertreten sind, genügt, um den Schlüssen des Herrn BOLTZMANN über die Bewegungen mehratomiger Moleküle wieder Geltung zu verschaffen. Bevor ich aber diesen Beweis mittheile, möge eine einleitende Betrachtung über einatomige Gasmoleküle hier Platz finden. Dieselben betrachte ich der Einfachheit wegen als elastische Kugeln; es können dieselben aber auch materielle Punkte sein, welche sich, wenn sie einander sehr nahe kommen, mit von der Entfernung abhängigen Kräften anziehen oder abstossen.

II. VEREINFACHTER BEWEIS DES SATZES, DASS BEI EINATOMIGEN GASSEN DIE DURCH DAS MAXWELL'SCHE GESETZ BESTIMMTE GESCHWINDIGKEITSVERTHEILUNG DIE EINZIG MÖGLICHE IST

§ 11. Es seien ξ , η , ζ die Geschwindigkeitscomponenten eines Moleküls, und es sei zur Zeit t

$$F(t, \xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta$$

die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit, für welche die Geschwindigkeiten zwischen

$$\xi \text{ und } \xi + d\xi, \eta \text{ und } \eta + d\eta, \zeta \text{ und } \zeta + d\zeta \quad (4)$$

liegen. Die Bewegungsart dieser Theilchen heisse A .

Von den Zusammenstößen, welche diese Moleküle erleiden, betrachten wir eine bestimmte Gruppe, jene Stöße nämlich, bei welchen die Summen der gleichgerichteten Geschwindigkeitscomponenten der beiden Moleküle zwischen x und $x + dx$, y und $y + dy$, z und $z + dz$ liegen, während die Richtung der gemeinschaftlichen Normale innerhalb eines unendlich schmalen Kegels von bestimmter Richtung im Raume und mit der Öffnung $d\omega$ liegt. Die Anzahl dieser Zusammenstöße ist in der Volumeneinheit und während der Zeit δt

$$dn = \sigma^2 F(\xi, \eta, \zeta) F(x - \xi, y - \eta, z - \zeta) V \cos \vartheta dx dy dz d\omega d\xi d\eta d\zeta \delta t. \quad (5)$$

Dabei bedeutet σ den Durchmesser der Moleküle, V die relative Geschwindigkeit, ϑ der spitze Winkel, welchen dieselbe mit der gemeinschaftlichen Normale im Momente des Zusammenstosses bildet.

Das Fortschreiten mit den Geschwindigkeiten $x - \xi$, $y - \eta$, $z - \zeta$ will ich die Bewegungsart B nennen.

Durch den Stoss entstehen neue Bewegungsarten A' und B' ; wenn bei A' die Geschwindigkeiten ξ' , η' , ζ' sind, so sind sie bei B' : $x - \xi'$, $y - \eta'$, $z - \zeta'$.

Bei Molekülen von der angenommenen Beschaffenheit sind nun auch die umgekehrten Stöße:

$$[A', B'] \rightarrow [A, B]$$

möglich. Die Anzahl derselben, oder, genauer gesagt, der Stöße, bei welchen eines der Theilchen nach dem Stosse Geschwindigkeiten zwischen den Grenzen (4) besitzt, während die Summen der Geschwindigkeitscomponenten der beiden Theilchen und die Richtung der gemeinschaftlichen Normale wieder den angegebenen Bedingungen genügen, ist

$$dn' = \sigma^2 F(\xi', \eta', \zeta') F(x - \xi', y - \eta', z - \zeta') \\ \bar{V} \cos \vartheta dx dy dz d\omega d\xi d\eta d\zeta dt^1). \quad (6)$$

¹⁾ Auf Seite 134 der „Abhandlungen“ findet man bei dieser Formel die folgende erklärende Bemerkung:

Nachdem wir in (5) die Anzahl der Zusammenstöße $[AB] \rightarrow [A'B']$ gefunden haben, können wir uns die Frage stellen, was bei denselben aus der Geschwindigkeit $(\xi\eta\zeta)$ wird; dabei können wir den Grössen x, y, z ganz bestimmte Werte zuschreiben und der gemeinschaftlichen Normale eine bestimmte Richtung, die mit den Koordinatenachsen die Winkel α, β, γ bilden möge. Die Geschwindigkeitscomponenten sind dann nach dem Stosse:

$$\xi' = \xi + \cos \alpha ((x - 2\xi) \cos \alpha + (y - 2\eta) \cos \beta + (z - 2\zeta) \cos \gamma), \text{ u.s.w.}$$

Dieses Resultat lässt eine einfache geometrische Deutung zu. Wenn man nämlich in einer Hilfsfigur, die wir das Geschwindigkeitsdiagramm nennen können, zwei Punkte P und P' bestimmt, deren Koordinaten in Bezug auf Achsen, die den in der Gasmasse benutzten parallel laufen, ξ, η, ζ , bezw. ξ', η', ζ' , sind, so ist der eine dieser Punkte das Spiegelbild des anderen in Bezug auf eine Ebene E , die man durch den Punkt $(\frac{1}{2}x, \frac{1}{2}y, \frac{1}{2}z)$ senkrecht zur Richtung (α, β, γ) legt. Ebenso wie dem Theilchen mit der Geschwindigkeit (ξ, η, ζ) der Punkt P als „Geschwindigkeitspunkt“, wie wir sagen wollen, entspricht, so hat auch jedes andere Molekül seinen Geschwindigkeitspunkt, und man kann sagen, es sei (5) die Anzahl der unter den festgesetzten Bedingungen stattfindenden Stöße, bei welchen vor dem Zusammentreffen das eine Theilchen seinen Geschwindigkeitspunkt im Inneren eines unendlich kleinen rechtwinkligen Parallelepipeds $d\xi d\eta d\zeta$ hat. Wir hätten nun die hervorgehobene Gruppe von Molekülen auch dadurch charakterisieren können, dass die Geschwindigkeitspunkte, statt in jenem Parallelepiped in einem beliebig gestalteten Volumenelement dx am Punkte $(\xi\eta\zeta)$ enthalten sind. Dann wäre in dem Ausdrücke (5) $d\xi d\eta d\zeta$ durch dx zu ersetzen. Da bei den Zusammenstößen jeder Geschwindigkeitspunkt in sein Spiegelbild in Bezug auf die Ebene E übergeht, so werden die neuen Geschwindigkeitspunkte alle in einem Elemente dx' liegen, welches das Spiegelbild von dx ist. Umgekehrt werden die Geschwindigkeitspunkte sich nach dem Stosse in dx befinden, wenn sie vorher in dx' lagen; also hat man, um dx' zu erhalten, in (5) ξ, η, ζ durch ξ', η', ζ' , und dx durch dx' zu ersetzen. Da aber $dx' = dx$, so kann, wenn für das Element dx das rechtwinklige Parallelepiped gewählt wird, $d\xi d\eta d\zeta$ stehen bleiben.

Dass an $V \cos \vartheta$ nichts geändert zu werden braucht, und dass bei den jetzt betrachteten Stößen nicht nur das eine Molekül zu dem Bewegungszustande A , sondern auch das andere zu dem Zustande B zurückgeführt wird, ist leicht ersichtlich. (Bemerkung des Herausgebers).

§ 12. Wenn φ eine Grösse ist, welche von den Geschwindigkeiten eines Moleküls abhängt, also eine Function von ξ, η, ζ , kann man in einem bestimmten Augenblicke für jedes Theilchen den Werth von φ nehmen, und über alle Theilchen der Volumeneinheit summiren. Ich bezeichne das Resultat mit $\Sigma\varphi$.

Man kann diese Berechnung ausführen vor und nach der Zeit δt und die Differenz der beiden Resultate bilden, also $\delta\Sigma\varphi$.

Dabei sind zwei Fälle zu unterscheiden. Es ist möglich, dass φ zu allen Zeiten die nämliche Function von ξ, η, ζ ist; die Natur der Function kann sich aber auch mit der Zeit ändern, oder φ kann von ξ, η, ζ und t abhängen.

Im ersten Falle wird für jedes Molekül, das während der Zeit δt seine Bewegung ungeändert behalten hat, auch φ ungeändert bleiben und die Variation von $\Sigma\varphi$ entsteht nur dadurch, dass einige Theilchen durch Zusammenstösse andere Geschwindigkeiten erhalten haben, mithin auch ein anderes φ .

Ändert sich die Gestalt der Function mit der Zeit, so wird auch für ein Molekül, das keinen Zusammenstoss erleidet, der Werth von φ zur Zeit $t + \delta t$ von dem Werthe zur Zeit t verschieden. Man kann dann setzen

$$\delta\Sigma\varphi = \delta_1\Sigma\varphi + \delta_2\Sigma\varphi,$$

wo $\delta_1\Sigma\varphi$ von den Zusammenstössen, $\delta_2\Sigma\varphi$ von der Gestaltsänderung der Function φ herrührt.

§ 13. Um $\delta_1\Sigma\varphi$ zu berechnen, betrachte man zunächst einen der Zusammenstösse

$$[A, B] \rightarrow [A', B'].$$

Wir wollen zur Abkürzung mit φ_1 und φ_2 die Werthe der Function für die beiden Theilchen vor dem Zusammenstosse, mit φ'_1 und φ'_2 die Werthe nach dem Zusammenstosse bezeichnen. Diese vier Zeichen stehen also an der Stelle von

$$\varphi(\xi, \eta, \zeta), \varphi(x-\xi, y-\eta, z-\zeta), \varphi(\xi', \eta', \zeta'), \varphi(x-\xi', y-\eta', z-\zeta').$$

Die beiden Moleküle liefern vor dem Stosse für $\Sigma\varphi$ den Beitrag $\varphi_1 + \varphi_2$, nach dem Stosse den Beitrag $\varphi'_1 + \varphi'_2$; es wird also durch einen Zusammenstoss $\Sigma\varphi$ um:

$$\varphi'_1 + \varphi'_2 - \varphi_1 - \varphi_2$$

vermehrt, und durch die dn Zusammenstöße um

$$(\varphi'_1 + \varphi'_2 - \varphi_1 - \varphi_2)dn.$$

Ebenso findet man, dass $\Sigma\varphi$ durch die dn' Zusammenstöße

$$[A', B'] \rightarrow [A, B]$$

um:

$$(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi'_1 - \varphi'_2)dn'$$

zunimmt. Die beiden Gruppen von Stößen liefern also zusammen für $\delta_1\Sigma\varphi$ den Beitrag

$$(\varphi'_1 + \varphi'_2 - \varphi_1 - \varphi_2)(dn - dn'),$$

oder, wenn man (5) und (6) berücksichtigt,

$$\sigma^2(\varphi'_1 + \varphi'_2 - \varphi_1 - \varphi_2) \{F(\xi, \eta, \zeta)F(x - \xi, y - \eta, z - \zeta) - F(\xi', \eta', \zeta')F(x - \xi', y - \eta', z - \zeta')\} V \cos\vartheta dx dy dz d\omega d\xi d\eta d\zeta d\delta t. \quad (7)$$

Die Zusammenstöße, welche wir jetzt berücksichtigt haben, sind diejenigen, welche der Gruppe von Theilchen, deren Geschwindigkeiten zwischen den Grenzen (4) liegen, und welche ich die Gruppe P nennen will, entweder ein Molekül entziehen, oder ein Molekül zuführen, und ausserdem unter den durch x, y, z und durch die Kegelfläche $d\omega$ näher vorgeschriebenen Bedingungen stattfinden. In dem Ausdrucke (7) sind $\xi, \eta, \zeta, x, y, z$ und die zwei Winkel, welche die Richtung der gemeinschaftlichen Normale bestimmen, und deren Differentiale in $d\omega$ enthalten sind, als die unabhängigen Veränderlichen zu betrachten, $\vartheta, V, \xi', \eta', \zeta'$ als die abhängigen Variablen.

Wenn man nun den Ausdruck (7) zunächst nach den beiden genannten Winkeln integrirt über alle Werthe, welche sie bei bestimmten $\xi, \eta, \zeta, x, y, z$ haben können, und wenn man dann weiter, während ξ, η, ζ constant gehalten werden, nach x, y, z integrirt zwischen $-\infty$ und $+\infty$, erhält man die Zunahme von $\Sigma\varphi$ durch alle Stöße ohne Einschränkung, wodurch die Molekülzahl der Gruppe P ab- oder zunimmt.

Um daraus die Änderung von $\Sigma\varphi$ durch alle Stöße abzuleiten, hat man noch nach ξ, η, ζ zwischen $-\infty$ und $+\infty$ zu integriren. Nur ist dabei zu bemerken, dass jeder Zusammenstoss zwei Gruppen von Theilchen ein Molekül entzieht und zwei anderen

Gruppen ein Molekül zuführt, so dass man bei dem angegebenen Verfahren jeden Zusammenstoss viermal mitzählt. Deutet man alle angegebenen Operationen durch ein einziges Integralzeichen an, so wird schliesslich

$$\delta_1 \Sigma \varphi = \frac{1}{4} \sigma^2 \delta t \int (\varphi'_1 + \varphi'_2 - \varphi_1 - \varphi_2) \{F(\xi, \eta, \zeta) F(x - \xi, y - \eta, z - \zeta) - F(\xi', \eta', \zeta') F(x - \xi', y - \eta', z - \zeta')\} V \cos \vartheta dx dy dz d\omega d\xi d\eta d\zeta. \quad (8)$$

Was $\delta_2 \Sigma \varphi$ betrifft, bemerke man zunächst, dass für jedes Theilchen, das keinen Zusammenstoss erleidet, die Grösse φ während der Zeit δt um

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} \delta t$$

zunimmt, wo, bei Ausführung der Differentiation nach t , die Grössen ξ, η, ζ als constant zu betrachten sind. Die Gruppe von Theilchen, deren Geschwindigkeiten zwischen den Grenzen (4) liegen, liefert also für $\delta_2 \Sigma \varphi$ den Beitrag

$$F(\xi, \eta, \zeta) \frac{\partial \varphi}{\partial t} d\xi d\eta d\zeta \delta t. \quad (9)$$

Zwar sollte man eigentlich

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} \delta t$$

multipliciren mit der Anzahl derjenigen Theilchen in dieser Gruppe, welche keinen Zusammenstoss erleiden; da aber die Anzahl der Moleküle, welche mit anderen in Collision gerathen sind, von der Ordnung δt ist, hat man im Ausdrücke (9) nur eine Grösse von der Ordnung δt^2 fortgelassen.

Aus (9) erhält man $\delta_2 \Sigma \varphi$, wenn man in Bezug auf ξ, η, ζ zwischen $-\infty$ und $+\infty$ integrirt; es ist also

$$\delta_2 \Sigma \varphi = \delta t \int F(\xi, \eta, \zeta) \frac{\partial \varphi}{\partial t} d\xi d\eta d\zeta. \quad (10)$$

Natürlich kann man schreiben

$$\Sigma \varphi = \int F(\xi, \eta, \zeta) \varphi d\xi d\eta d\zeta,$$

und ergibt sich hieraus

$$\delta \Sigma \varphi = \delta t \int \frac{\partial F}{\partial t} \varphi d\xi d\eta d\zeta + \delta t \int F \frac{\partial \varphi}{\partial t} d\xi d\eta d\zeta.$$

Aus den mitgetheilten Betrachtungen geht hervor, dass der Werth des Gliedes

$$\delta t \int \frac{\partial F}{\partial t} \varphi d\xi d\eta d\zeta$$

durch die Gleichung (8) gegeben wird.

§ 14. Wir können in Betreff der Function φ jede beliebige Annahme machen, da über die Art und Weise, wie sie von ξ, η, ζ, t abhängt, nichts vorausgesetzt wurde. Es wird sogar an unseren Deductionen nichts geändert, wenn die Function, welche über die verschiedenen Moleküle summirt wird, zufällig zusammenhängt mit der Function, welche die Geschwindigkeitsvertheilung vorstellt. Es ist demnach erlaubt zu setzen

$$\varphi = \log F(\xi, \eta, \zeta).$$

Dadurch geht zunächst die Gleichung (10) über in

$$\delta_2 \Sigma \varphi = \delta t \int F \frac{\partial \log F}{\partial t} d\xi d\eta d\zeta = \delta t \int \frac{\partial F}{\partial t} d\xi d\eta d\zeta = \delta t \frac{\partial}{\partial t} \int F d\xi d\eta d\zeta.$$

Da aber

$$\int F d\xi d\eta d\zeta$$

die Anzahl der Theilchen in der Volumeneinheit vorstellt, welche Anzahl sich im Laufe der Zeit nicht ändert, erhält man

$$\delta_2 \Sigma \varphi = 0.$$

Die ganze Änderung von $\Sigma \varphi$ wird demnach durch (8) gegeben, und man hat folglich, wenn man zur Abkürzung

$$F(\xi, \eta, \zeta), F(x-\xi, y-\eta, z-\zeta), F(\xi', \eta', \zeta'), F(x-\xi', y-\eta', z-\zeta')$$

mit

$$F_1, F_2, F_1', F_2'$$

bezeichnet

$$\delta \int F \log F d\xi d\eta d\zeta =$$

$$= \frac{1}{4} \sigma^2 \delta t \int \log \left(\frac{F_1' F_1'}{F_1 F_1} \right) (F_1 F_2 - F_1' F_2') V \cos \vartheta dx dy dz d\omega d\xi d\eta d\zeta.$$

Sobald nicht $F_1 F_2 = F'_1 F'_2$ ist, hat der Ausdruck unter dem Integralzeichen stets das negative Zeichen, und es kann demnach, wenn wir mit einem willkürlichen Zustande des Gases anfangen, die Grösse

$$E = \int F \log F d\xi d\eta d\zeta$$

nur abnehmen. Diese Abnahme wird fortauern, bis ein stationärer Zustand erreicht ist, in welchem E ein Minimum ist.

Es muss dann aber bei jedem Zusammenstoss

$$F_1 F_2 = F'_1 F'_2$$

sein, woraus in bekannter Weise das MAXWELL'sche Gesetz abgeleitet werden kann.

III. BETRACHTUNG MEHRATOMIGER MOLEKÜLE UNTER EINER HYPOTHESE

§ 15. Jedes der einander gleichen Gasmoleküle möge aus r Atomen bestehen und der Bewegungszustand desselben sei durch die Grössen

$$\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \xi_2, \dots, \zeta_{r-1}, u_1, v_1, w_1, u_2, \dots, w_r \text{ } ^1)$$

bestimmt, welche die gleiche Bedeutung haben, wie in der Abhandlung des Herrn BOLTZMANN über das Wärmegleichgewicht unter mehratomigen Gasmolekülen ²⁾.

Zur Zeit t mögen in der Volumeneinheit

$$f(t, \xi_1, \dots, \zeta_{r-1}, u_1, \dots, w_r) d\xi_1 \dots d\zeta_{r-1} du_1 \dots dw_r,$$

Theilchen vorkommen, für welche die Variablen zwischen den Grenzen

$$\xi_1 \text{ und } \xi_1 + d\xi_1, \dots, \zeta_{r-1} \text{ und } \zeta_{r-1} + d\zeta_{r-1}, u_1 \text{ und } u_1 + du_1, \dots \\ \dots w_r \text{ und } w_r + dw_r \quad (11)$$

eingeschlossen sind; den Bewegungszustand dieser Moleküle will ich mit a andeuten.

¹⁾ Hierbei bedeuten ξ_k, η_k, ζ_k , die relativen Koordinaten des k -ten Atoms in Bezug auf den Schwerpunkt des Moleküls; u_k, v_k, w_k bedeuten die Komponenten der totalen Geschwindigkeit des k -ten Atoms.
(Bemerkung des Herausgebers).

²⁾ Wiener Sitzungsber. 63, 397, 1871.

Wie das durch die Aufnahme von t unter die unabhängigen Variablen ausgedrückt ist, braucht der Zustand, den wir betrachten, vorläufig nicht stationär zu sein, wobei noch zu bemerken ist, dass jetzt nicht nur durch die Zusammenstöße, sondern auch durch die inneren Bewegungen der Theilchen eine Änderung von f mit der Zeit eintreten kann. Bei jedem sich selbst überlassenen Molekül ändert sich ja fortwährend der Bewegungszustand.

Es sei weiter φ eine vorläufig willkürliche Function von $\xi_1, \dots, \zeta_{r-1}, u_1, \dots, w_r$ und t . Man kann dann wieder in jedem Augenblicke für alle Theilchen der Volumeneinheit den Werth dieser Function nehmen; $\Sigma\varphi$ sei die Summe aller dieser Werthe. Wir betrachten die Änderung $\delta\Sigma\varphi$, welche diese Grösse zwischen den Augenblicken t und $t + \delta t$ erleidet.

Es besteht nun wieder $\delta\Sigma\varphi$ aus zwei Theilen, beide, wie δt , unendlich klein. Der erste, den ich mit $\delta_1\Sigma\varphi$ bezeichne, rührt davon her, dass während der Zeit δt eine unendlich kleine Zahl von Molekülen einen Zusammenstoss erleiden, und dadurch einen ganz neuen Bewegungszustand, also auch einen neuen Werth von φ erhalten. Die zweite Zunahme $\delta_2\Sigma\varphi$ hat zur Ursache die unendlich kleine Änderung, welche für jedes der übrigen Moleküle in dem Werthe von φ auftritt. Während diese Änderung in dem vorhergehenden Abschnitte nur dadurch hervorgebracht wurde, dass sich φ bei constanten ξ, η, ζ mit der Zeit änderte, wird sie jetzt auch theilweise verursacht durch die Änderungen, welchen in einem frei fortfliegenden Molekül $\xi_1, \dots, \zeta_{r-1}, u_1, \dots, w_r$, unterworfen sind.

§ 16. Berechnung von $\delta_1\Sigma\varphi$. Neben den Theilchen mit dem Bewegungszustande a betrachten wir eine zweite Gruppe, für welche die Variablen zwischen den Grenzen

$$\xi'_1 \text{ und } \xi'_1 + d\xi'_1, \dots, \zeta'_{r-1} \text{ und } \zeta'_{r-1} + d\zeta'_{r-1}, u'_1 \text{ und } u'_1 + du'_1, \dots \\ \dots w'_r, \text{ und } w'_r + dw'_r \quad (12)$$

liegen; dieser Bewegungszustand möge a' heissen.

Es können nun noch zwischen einem Molekül mit dem Zustande a und einem mit dem Zustande a' Zusammenstöße unter sehr verschiedenen Umständen stattfinden. Wir wählen eine bestimmte Art von Stößen aus, indem wir die Bedingung stellen, dass zu Anfang der Wechselwirkung die parallel OX und OY lau-

fenden Coordinaten des einen Schwerpunktes in Bezug auf den anderen zwischen bestimmten Grenzen liegen.

Wir wollen, wie das auch Herr BOLTZMANN thut, die Grössen

$$\xi_1, \eta_1, \dots, \zeta_{r-1}, \xi'_1, \dots, \zeta'_{r-1}$$

mit

$$p_1, p_2, \dots, p_{3r-3}, p_{3r-2}, \dots, p_{s-6}$$

bezeichnen, wobei

$$s = 6r$$

ist, und ebenso an die Stelle von

$$u_1, v_1, \dots, w_r, u'_1, \dots, w'_r$$

schreiben

$$q_1, q_2, \dots, q_{3r}, q_{3r+1}, \dots, q_s.$$

Sind weiter die Coordinaten des Schwerpunktes des ersten Moleküls x, y, z , jene des Schwerpunktes des zweiten Theilchens x', y', z' , so bezeichnen wir die relativen Coordinaten

$$x' - x, y' - y, z' - z$$

mit

$$p_{s-5}, p_{s-4}, p_{s-3}.$$

Die Anzahl nun der Stösse, zu deren Anfang p_{s-5} und p_{s-4} zwischen den Grenzen

$$p_{s-5} \text{ und } p_{s-5} + dp_{s-5}, p_{s-4} \text{ und } p_{s-4} + dp_{s-4}$$

liegen, ist von Herrn BOLTZMANN berechnet worden (a.a.O. S 410). Man kann für dieselbe schreiben

$$dn = f(\xi_1, \dots, w_r) f(\xi'_1, \dots, w'_r) [\omega] dp_1 dp_2 \dots dp_{s-4} dq_1 \dots dq_s dt. \quad (13)$$

Ich habe hier mit $[\omega]$ den absoluten Werth ¹⁾ der Grösse angedeutet, welche Herr BOLTZMANN ω nennt. Die letztere aber wird definirt durch die Gleichung

$$\omega = \frac{\rho_1 \partial F / \partial p_1 + \rho_2 \partial F / \partial p_2 + \dots + \rho_{s-3} \partial F / \partial p_{s-3}}{\partial F / \partial p_{s-3}}, \quad (14)$$

¹⁾ Diese Unterscheidung ist, wie mir scheint, nicht überflüssig, weil ω nicht positiv zu sein braucht, dn aber jedenfalls eine positive Zahl ist.

wenn:

$$F(p_1, p_2, \dots, p_{s-3})$$

die Function ist, welche Herr BOLTZMANN einführt um den Beginn oder das Ende der Zusammenstösse zu charakterisiren, und wenn:

$$p_1, p_2, \dots, p_{s-3}$$

die Werthe sind, welche:

$$\frac{dp_1}{dt}, \frac{dp_2}{dt}, \dots, \frac{dp_{s-3}}{dt}$$

zu Anfang des Stosses haben ¹⁾).

¹⁾ In den „Abhandlungen“ befindet sich die folgende Ableitung der Formel (13):

Indem wir die Bewegungszustände zweier Moleküle durch die Grössen $p_1 \dots p_{s-2}$, $q_1 \dots q_s$ und ihre gegenseitige Lage durch p_{s-1} , p_{s-2} , p_{s-3} bestimmen, können wir die Anzahl der Molekülpaare in den Volumeneinheit, für welche diese Bestimmungsstücke zwischen den Grenzen

$$p_1 \text{ und } p_1 + dp_1, \dots, p_{s-1} \text{ und } p_{s-1} + dp_{s-1}$$

$$q_1 \text{ und } q_1 + dq_1, \dots, q_s \text{ und } q_s + dq_s$$

eingeschlossen sind, mit

$$N dp_1 \dots dp_{s-1} dq_1 \dots dq_s \quad (a)$$

bezeichnen, wo N ein Faktor ist, den wir alsbald näher betrachten werden.

Man kann nun aber auch statt der einen Variablen p_{s-1} die Grösse $F(p_1, p_2, \dots, p_{s-1})$ einführen. Bei konstanten p_1, p_2, \dots, p_{s-2} ist

$$dF = \frac{\partial F}{\partial p_{s-1}} dp_{s-1}$$

und wir finden somit

$$N dp_1 dp_2 \dots dp_{s-2} dq_1 dq_2 \dots dq_s \left[\frac{dF}{\partial F / \partial p_{s-1}} \right] \quad (b)$$

für die Anzahl der Molekülpaare, bei welchen in einem bestimmten Augenblick $p_1 \dots p_{s-2}$, $q_1 \dots q_s$ zwischen den angegebenen Grenzen liegen und zugleichzeit F zwischen F und $F + dF$.

Die rechtwinkligen Klammern dienen dazu, den absoluten Wert der eingeschlossenen Grösse anzudeuten.

Wir wollen nun unter F den bestimmten Wert F_0 verstehen, welchen die Function am Anfang eines Zusammenstosses hat, und unter dF die mit dem negativen Vorzeichen genommene Änderung, welche während des Zeitelementes δt stattfindet. Also:

$$dF = - \left(\frac{\partial F}{\partial p_1} \rho_1 + \frac{\partial F}{\partial p_2} \rho_2 + \dots + \frac{\partial F}{\partial p_{s-1}} \rho_{s-1} \right) \delta t.$$

wodurch (b) in

$$N dp_1 \dots dp_{s-2} dq_1 \dots dq_s [\omega] \delta t \quad (c)$$

übergeht.

Es ist klar, dass bei allen Molekülpaaren, für welche der Anfangswert von F zwischen den Grenzen

$$F_0 \text{ und } F_0 - \frac{\partial F}{\partial t} \delta t$$

§ 17. Nach dem Zusammenstosse liegen die den Bewegungszustand bestimmenden Variablen für das erste Molekül zwischen Ξ_1 und $\Xi_1 + d\Xi_1, \dots, Z_{r-1}$ und $Z_{r-1} + dZ_{r-1}, U_1$ und $U_1 + dU_1, \dots$
 $\dots W_r$ und $W_r + dW_r$, (15)

für das zweite zwischen:

Ξ'_1 und $\Xi'_1 + d\Xi'_1, \dots, Z'_{r-1}$ und $Z'_{r-1} + dZ'_{r-1}, U'_1$ und $U'_1 + dU'_1, \dots$
 $\dots W'_r$ und $W'_r + dW'_r$. (16)

Wir wollen aber für

$$\Xi_1, H_1, \dots, Z_{r-1}, \Xi'_1, H'_1, \dots, Z'_{r-1}$$

auch schreiben

$$P_1, P_2, \dots, P_{3r-3}, P_{3r-2}, P_{3r-1}, \dots, P_{s-6}$$

und für

$$U_1, V_1, \dots, W_r, U'_1, V'_1, \dots, W'_r$$

$$Q_1, Q_2, \dots, Q_{3r}, Q_{3r+1}, Q_{3r+2}, \dots, Q_s.$$

liegt, die Funktion im Laufe der Zeit δt den Wert F_0 erreichen wird, und dass wir also wirklich in (c) die gesuchte Anzahl der Zusammenstöße gefunden haben. Der Umstand, dass $p_1, \dots, p_{s-4}, q_1, \dots, q_s$ sich, bevor der Stoss eintritt, noch etwas ändern, und dass sie also beim Stossanfang nicht mehr genau zwischen den angegebenen Grenzen liegen, eben weil sie zu Anfang des Zeitelementes δt dieser Bedingung genügt, kann unberücksichtigt bleiben, da er in (c) nur eine Änderung von der Ordnung δt^2 herbeiführen kann.

Wir haben jetzt noch den Wert von N näher zu betrachten; d.h. den Ausdruck (a) zu berechnen. Zu diesem Zwecke fassen wir zunächst die erste Gruppe von Molekülen ins Auge, die Gruppe nämlich, deren Bewegungszustand durch (11) festgesetzt ist; die Anzahl dieser Teilchen pro Volumeneinheit nennen wir α . Soll nun in Bezug auf ein Molekül M , welches dieser Gruppe angehört, der Schwerpunkt eines anderen Teilchens eine solche Lage haben, dass $x' - x, y' - y, z' - z$ zwischen den Grenzen

$$p_{s-5} \text{ und } p_{s-5} + dp_{s-5}, p_{s-4} \text{ und } p_{s-4} + dp_{s-4}, p_{s-3} \text{ und } p_{s-3} + dp_{s-3}$$

eingeschlossen sind, dann muss offenbar jener Schwerpunkt in einem mit dem Molekül M festverbundenen Raum von der Grösse

$$dp_{s-5} dp_{s-4} dp_{s-3}$$

liegen. Es gibt nun α derartige Räume in der Volumeneinheit, und wenn wir die ebenfalls pro Volumeneinheit genommene Anzahl der Teilchen der zweiten durch (12) bestimmten Gruppe für einen Augenblick mit α' bezeichnen, erhalten wir

$$\alpha \alpha' dp_{s-5} dp_{s-4} dp_{s-3}$$

für die Anzahl der Molekülpaare, um die es sich handelt. Das ist der Wert von (a) und man hat also:

$$N dp_1 \dots dp_{s-6} dq_1 \dots dq_s = \alpha \alpha'.$$

Wenn man dies in (c) substituiert und für α und α' die Werte

$$\alpha = f(\Xi_1, \dots, w_r) dp_1 \dots dp_{3r-3} dq_1 \dots dq_s$$

$$\alpha' = f(\Xi'_1, \dots, w'_r) dp_{3r-2} \dots dp_{s-6} dq_{3r+1} \dots dq_s$$

einsetzt, ergibt sich der Ausdruck (13).

Die Differenzen

$$x' - x, y' - y$$

werden zu Ende des Zusammenstosses zwischen den Grenzen

$$P_{s-5} \text{ und } P_{s-5} + dP_{s-5}, P_{s-4} \text{ und } P_{s-4} + dP_{s-4}$$

liegen, während mit P_{s-3} der Endwerth von $z' - z$ bezeichnet werden möge.

Man kann nun für den Schluss des Zusammenstosses eine Grösse Ω berechnen, welche der Grösse ω analog ist, welche für den Anfang betrachtet wurde.

Sind nämlich

$$R_1, R_2, \dots R_{s-3}$$

die zu Ende der Wechselwirkung bestehenden Werthe von

$$\frac{dP_1}{dt}, \frac{dP_2}{dt}, \dots \frac{dP_{s-3}}{dt}$$

und versteht man jetzt unter F die Function

$$F(P_1, P_2, \dots P_{s-3}),$$

so ist

$$\Omega = \frac{R_1 \partial F / \partial P_1 + R_2 \partial F / \partial P_2 + \dots R_{s-3} \partial F / \partial P_{s-3}}{\partial F / \partial P_{s-3}}. \quad (17)$$

Herr BOLTZMANN zeigt nun, dass immer

$$[\Omega] dP_1 \dots dP_{s-4} dQ_1 \dots dQ_s = [\omega] dp_1 \dots dp_{s-4} dq_1 \dots dq_s \quad (18)$$

ist.

Herr BOLTZMANN behauptet eigentlich, dass

$$\Omega dP_1 \dots dQ_s = \omega dp_1 \dots dq_s \quad (\alpha)$$

sei, welche Gleichung aber, wie mir scheint, so lauten muss

$$\Omega dP_1 \dots dQ_s = -\omega dp_1 \dots dq_s, \quad (\beta)$$

wenn man nämlich, wie immer in ähnlichen Fällen, die Differentiale:

$$dp_1, \dots dq_s, dP_1, \dots dQ_s$$

positiv nimmt.

Ein Beispiel möge dies zunächst klar machen. Die Moleküle seien einzelne materielle Punkte, welche einander abstossen, sobald die Entfernung r kleiner als eine gewisse Grösse wird. Man kann dann einfach:

$$F = r^2 = p_{s-5}^2 + p_{s-4}^2 + p_{s-3}^2$$

setzen, und es wird für den Anfang des Zusammenstosses:

$$\omega = \frac{p_{s-5}(dx'/dt - dx/dt) + p_{s-4}(dy'/dt - dy/dt) + p_{s-3}(dz'/dt - dz/dt)}{p_{s-3}}$$

oder, wenn man

$p_{s-5} = r \cos \alpha$, $p_{s-4} = r \cos \beta$, $p_{s-3} = r \cos \gamma$ (mit positivem r)
setzt, und unter v_n die in der Richtung von r genommene relative Geschwindigkeit der Theilchen versteht,

$$\omega = \frac{v_n}{\cos \gamma}.$$

Dabei ist v_n positiv zu rechnen, wenn die Moleküle sich von einander entfernen, also hier negativ.

Desgleichen hat man zu Ende des Zusammenstosses

$$\Omega = \frac{V_n}{\cos \Gamma}.$$

wo V_n und Γ analoge Bedeutungen haben wie v_n und γ .

Nehmen wir nun an, dass, sobald die Wechselwirkung angefangen hat, eine sehr energische Abstossung eintritt, so gehen wir zu dem Fall starrer elastischer Kugeln über. Wir haben dann aber

$$\Gamma = \gamma$$

und

$$V_n = -v_n$$

mithin

$$\Omega = -\omega.$$

Dass auch im Allgemeinen nicht (α), sondern (β) die wahre Gleichung ist, sieht man ein, wenn man bei der Betrachtung eines Zusammenstosses sich von beiden Seiten der Stelle nähert, wo F sein Maximum oder Minimum hat. Es sei τ die Zeit, wo letzteres geschieht, und es seien $\tau - \delta$ und $\tau + \delta$ zwei von dieser Zeit gleich weit entfernte Augenblicke. Die Variabelen, welche zu Anfang des Zusammenstosses zwischen

$$p_1 \text{ und } p_1 + dp_1, \dots p_{s-4} \text{ und } p_{s-4} + dp_{s-4}, q_1 \text{ und } q_1 + dq_1, \dots \\ \dots q_s \text{ und } q_s + dq_s,$$

eingeschlossen sind, werden zur Zeit $\tau - \delta$ etwa zwischen

$$p'_1 \text{ und } p'_1 + dp'_1, \dots q'_s \text{ und } q'_s + dq'_s,$$

und zur Zeit $\tau + \delta$ zwischen

$$P'_1 \text{ und } P'_1 + dP'_1, \dots Q'_s \text{ und } Q'_s + dQ'_s$$

liegen. Nennt man weiter für die genannten Zeitpunkte ω' und Ω' die Grössen, welche mit ω und Ω analog sind, so hat man nach der Beweisführung des Herrn BOLTZMANN

$$\omega dp_1 \dots dq_s = \omega' dp'_1 \dots dq'_s,$$

und:

$$\Omega dP_1 \dots dQ_s = \Omega' dP'_1 \dots dQ'_s,$$

welche Gleichungen giltig bleiben, wie klein man auch die Zeit δ wähle.

Wir wollen nun den Zusammenhang zwischen

$$\omega' dp'_1 \dots dq'_s \text{ und } \Omega' dP'_1 \dots dQ'_s$$

betrachten, indem wir δ zur Null nähern lassen.

Da sich während der unendlich kleinen Zeit 2δ die Grössen p nur unendlich wenig ändern, kann man zunächst von der Änderung des Nenners von

$$\omega = \frac{\rho_1 \partial F / \partial p_1 + \dots + \rho_{s-3} \partial F / \partial p_{s-3}}{\partial F / \partial p_{s-3}}$$

absehen. Der Zähler aber ist der Werth von dF/dt , und da nun F zur Zeit τ ein Minimum oder Maximum erreicht, wird dieser Differentialquotient zu den Zeiten $\tau - \delta$ und $\tau + \delta$ gleiche Werthe mit entgegengesetzten Zeichen annehmen. Man hat demnach auch:

$$\Omega' = -\omega',$$

woraus hervorgeht, dass nur (β) die wahre Gleichung sein kann.

§ 18. Wenn wir die Bewegungszustände, welche die beiden Theilchen nach dem betrachteten Zusammenstosse besitzen, mit A und A' bezeichnen, kann der Stoss selbst durch das Symbol

$$[a, a'] \rightarrow [A, A']$$

vorgestellt werden.

Umgekehrte Zusammenstöße nach dem Schema:

$$[A, A'] \rightarrow [a, a']$$

sind nun in der Regel unmöglich, wohl aber die Zusammenstöße

$$[A(-), A'(-)] \rightarrow [a(-), a'(-)],$$

welche wir die entgegengesetzten von

$$[a, a'] \rightarrow [A, A']$$

nennen können.

Den Bewegungszustand $A(-)$ haben die Theilchen, für welche die Variablen zwischen

$$\Xi_1 \text{ und } \Xi_1 + d\Xi_1, \dots, Z_{r-1} \text{ und } Z_{r-1} + dZ_{r-1}, \dots$$

$$-U_1 \text{ und } -(U_1 + dU_1) \dots -W_r \text{ und } -(W_r + dW_r)$$

liegen, ebenso den Bewegungszustand $A'(-)$ die Moleküle, für welche die Veränderlichen zwischen

$$\Xi'_1 \text{ und } \Xi'_1 + d\Xi'_1, \dots, Z'_{r-1} \text{ und } Z'_{r-1} + dZ'_{r-1}, \dots$$

$$-U'_1 \text{ und } -(U'_1 + dU'_1), \dots, -W'_r \text{ und } -(W'_r + dW'_r)$$

eingeschlossen sind.

Es müssen weiter zu Anfang eines entgegengesetzten Zusammenstosses die Grössen $x' - x$ und $y' - y$ zwischen:

$$P_{s-5} \text{ und } P_{s-5} + dP_{s-5}, \quad P_{s-4} \text{ und } P_{s-4} + dP_{s-4}$$

liegen, während der Werth von $z' - z$ wieder P_{s-3} , oder unendlich wenig davon verschieden ist.

Die Anzahl der entgegengesetzten Zusammenstösse in der Zeit δt erhält man nun aus (13) durch geeignete Änderung der Buchstaben. Sie ist nämlich

$$dN = f(\Xi_1, \dots, Z_{r-1}, -U_1, \dots, -W_r) f(\Xi'_1, \dots, Z'_{r-1}, -U'_1, \dots, -W'_r) \\ [\Omega_1] dP_1 \dots dP_{s-4} dQ_1 \dots dQ_s \delta t. \quad (19)$$

Da aber zu Anfang der jetzt betrachteten Stösse die Differentialquotienten von P_1, \dots, P_{s-3} nach der Zeit die Werthe

$$-R_1, -R_2, \dots, -R_{s-3}$$

haben, so findet man, analog mit (14)

$$\Omega_1 = - \frac{R_1 \partial F / \partial P_1 + R_2 \partial F / \partial P_2 + \dots + R_{s-3} \partial F / \partial P_{s-3}}{\partial F / \partial P_{s-3}}$$

wo F gleichbedeutend ist mit F in (17). Mithin ist

$$[\Omega_1] = [\Omega]$$

und nach (18)

$$[\Omega_1] dP_1 \dots dP_{s-4} dQ_1 \dots dQ_s = [\omega] dp_1 \dots dp_{s-4} dq_1 \dots dq_s.$$

Stellt man den gemeinschaftlichen Werth beider Grössen durch dA vor, so wird

$$dn = f(\xi_1, \dots, w_r) f(\xi'_1, \dots, w'_r) dA \delta t,$$

$$dN = f(\Xi_1, \dots, -W_r) f(\Xi'_1, \dots, -W'_r) dA \delta t.$$

§ 19. Bei jedem der dn Zusammenstösse hat nun die Grösse ϕ für die beiden Moleküle vor der Wechselwirkung die Werthe

$$\phi(t, \xi_1, \dots, w_r) \text{ und } \phi(t, \xi'_1, \dots, w'_r),$$

nach der Wechselwirkung die Werthe

$$\phi(t, \Xi_1, \dots, W_r) \text{ und } \phi(t, \Xi'_1, \dots, W'_r),$$

so dass durch diese Zusammenstöße die Summe $\Sigma\varphi$ um

$$\{\varphi(t, \Xi_1, \dots, W_r) + \varphi(t, \Xi'_1, \dots, W'_r) - \varphi(t, \xi_1, \dots, w_r) - \\ - \varphi(t, \xi'_1, \dots, w'_r)\} dn = \psi dn$$

zugenommen ist.

Ebenso ist die Zunahme von $\Sigma\varphi$, welche von den dN Stößen herrührt

$$\{\varphi(t, \xi_1, \dots, -w_r) + \varphi(t, \xi'_1, \dots, -w'_r) - \varphi(t, \Xi_1, \dots, -W_r) - \\ - \varphi(t, \Xi'_1, \dots, -W'_r)\} dN = \Psi dN.$$

Wir wollen nun die Beschränkung einführen, dass die bis jetzt unbestimmt gelassene Function φ der Bedingung

$$\varphi(t, \xi_1, \dots, \zeta_{r-1}, -u_1, \dots, -w_r) = \varphi(t, \xi_1, \dots, \zeta_{r-1}, u_1, \dots, w_r) \quad (20)$$

genügt. Dann wird

$$\Psi = -\psi$$

und man erhält für die Zunahme von $\Sigma\varphi$, welche aus den dn und den dN Stößen zusammen hervorgeht

$$\psi[f(\xi_1, \dots, w_r) f(\xi'_1, \dots, w'_r) - f(\Xi_1, \dots, -W_r) f(\Xi'_1, \dots, -W'_r)] dA \delta t.$$

Wenn man diesen Ausdruck nach $dp_1 \dots dp_{s-4} dq_1 \dots dq_s$ integriert, erhält man, wie bei der analogen Integration im vorhergehenden Abschnitte das Vierfache von $\delta_1 \Sigma\varphi$. Mithin ist

$$\delta_1 \Sigma\varphi = \frac{1}{4} \delta t \int \psi[f(\xi_1, \dots, w_r) f(\xi'_1, \dots, w'_r) - \\ - f(\Xi_1, \dots, -W_r) f(\Xi'_1, \dots, -W'_r)] dA.$$

§ 20. Wir wollen nun die allerdings nicht beweisbare Voraussetzung machen, dass in dem Gase, wenn dasselbe seinen stationären Zustand angenommen hat, neben jeder Gruppe von Molekülen, mit dem Bewegungszustande A , eine andere ebenso zahlreiche besteht, deren Theilchen gerade die entgegengesetzten Bewegungszustände $[A(-)]$ haben, wie die der ersten Gruppe. Wir nehmen also an, dass dieses gleichmässige Auftreten der Zustände A und $A(-)$, wenn es in irgend einem Augenblicke nicht besteht, durch die Zusammenstöße von selbst hervorgerufen wird.

Wir können uns weiter Zustände des Gases denken, welche von

dem stationären Zustande abweichen, aber dennoch jenes gleichmässige Vorkommen zeigen; wir wollen nun annehmen, dass diese Eigenthümlichkeit fortwährend bestehen bleibt, während solch ein abweichender Zustand in den stationären Zustand übergeführt wird.

Kürzer ausgedrückt, wir nehmen an, dass im stationären Zustande

$$f(\xi_1, \dots, w_r) = f(\xi_1, \dots, w_r) \quad (21)$$

und dass, wenn in einem nicht stationären Zustand diese Relation besteht, dieselbe immerfort bestehen bleibt.

Das Gas befinde sich nun in einem willkürlichen Zustand, für welchen die Gleichung (21) gilt. Wir können dann, ohne mit der Voraussetzung (20) in Widerspruch zu gerathen, den speziellen Fall betrachten, dass

$$\varphi = \log f(\xi_1, \dots, w_r). \quad (22)$$

Dann wird, wenn wir zur Abkürzung

$$\begin{aligned} f(\xi_1, \dots, w_r) &= f_1, f(\xi'_1, \dots, w'_r) = f_2, \\ f(\Xi_1, \dots, W_r) &= f'_1, f(\Xi'_1, \dots, W'_r) = f'_2 \end{aligned}$$

setzen,

$$\delta_1 \Sigma \varphi = \frac{1}{2} \delta t \int \log \left(\frac{f'_1 f'_2}{f_1 f_2} \right) (f_1 f_2 - f'_1 f'_2) dA. \quad (23)$$

§ 21. Um $\delta_2 \Sigma \varphi$ zu berechnen setzen wir für ein frei fortfliegendes Molekül

$$\begin{aligned} \frac{d\xi_1}{dt} &= x_1, \quad \frac{d\eta_1}{dt} = x_2, \dots, \quad \frac{d\zeta_{r-1}}{dt} = x_{3r-3}, \\ \frac{du_1}{dt} &= \lambda_1, \quad \frac{dv_1}{dt} = \lambda_2, \dots, \quad \frac{dw_r}{dt} = \lambda_{3r}. \end{aligned}$$

Die Änderung, welche für dasselbe während der Zeit δt die Grösse

$$\varphi(t, \xi_1, \dots, \zeta_{r-1}, u_1, \dots, w_r)$$

erleidet, ist dann

$$\delta t \left[\frac{\partial \varphi}{\partial t} + x_1 \frac{\partial \varphi}{\partial \xi_1} + \dots + x_{3r-3} \frac{\partial \varphi}{\partial \zeta_{r-1}} + \lambda_1 \frac{\partial \varphi}{\partial u_1} + \dots + \lambda_{3r} \frac{\partial \varphi}{\partial w_r} \right]. \quad (24)$$

Man erhält hieraus $\delta_2 \Sigma \varphi$, indem man mit der Molekülzahl einer Gruppe

$$f(t, \xi_1 \dots w_r) d\xi_1 \dots dw_r$$

multipliziert, und nach $\xi_1 \dots w_r$ integrirt.

Betrachten wir gleich den speziellen, durch (22) angegebenen Fall.

Das erste Glied in (24) führt dann zum Integral

$$\int \frac{\partial f}{\partial t} d\xi_1 \dots dw_r,$$

dessen Werth null ist, weil die Zahl der Moleküle sich nicht ändert.

Das zweite Glied gibt uns

$$\int x_1 \frac{\partial f}{\partial \xi_1} d\xi_1 \dots dw_r.$$

Da die Grösse x_1 nicht von ξ_1, \dots, ξ_{r-1} abhängt, kann die Integration nach ξ_1 unmittelbar ausgeführt werden. Weil man nun annehmen muss, dass die Function f für die äussersten Werthe, welche die Grössen ξ_1, \dots, w_r haben können, verschwindet, wird auch das jetzt betrachtete Integral gleich null.

Gleiches findet man für die Integrale, welche aus den übrigen die Grössen x enthaltenden Gliedern von (24) hervorgehen, und ebenso auch für die darauf folgenden Glieder. Es sind ja die Grössen λ von $w_1 \dots w_r$ unabhängig.

Schliesslich erhalten wir

$$\delta_2 \Sigma \varphi = 0,$$

und wir können dann weiter, da durch die Gleichung (23) der totale Werth von $\delta \Sigma \varphi$ gegeben ist, behaupten, dass im stationären Zustande für jede Art von Zusammenstössen

$$f'_{12} = f'_{1'2}. \quad (25)$$

§ 22. Dieses ist, wie auch Herr BOLTZMANN fand, die nothwendige Bedingung für den stationären Zustand. Dass die Bedingung auch hinreichend ist, geht nach seiner Ansicht hervor aus der Betrachtung der Anzahl einer gewissen Gruppe von Stössen und der Anzahl der umgekehrten Stösse, welche er als möglich voraussetzt. Diese Zahlen findet er gleich, wenn die Relation besteht.

Nach unseren Betrachtungen ist (25) auch die hinreichende Bedingung, sobald man nur die Hypothese des § 20 annimmt. Denn aus (25) folgt, dass die früher mit dn und dN bezeichneten Zahlen einander gleich sind, und dass also, wenn in der Zeit δt eine gewisse Anzahl von Molekülen den Bewegungszustand A verlieren, ebenso viele andere den Zustand A (—) annehmen. Natürlich werden dann auch neben Moleküle, welche letzteren Zustand verlieren, ebenso viele andere gestellt werden können, welche den Zustand A annehmen. Ist nun P die Anzahl der Theilchen, welche die Bewegung A und Q die Zahl der Moleküle, welche die Bewegung A (—) besitzen, so ist also

$$P + Q = \text{const.}$$

Da aber nach der Voraussetzung des § 20 immer

$$P = Q$$

muss auch

$$P = \text{const.};$$

und der Zustand muss stationär sein.

Herr BOLTZMANN fand nach Durchsicht der vorliegenden Abhandlung, welche ich ihm vor ihrer Publication als Manuscript übersandt hatte, einen neuen Beweis, sowohl dafür, dass eine Zustandsvertheilung, für welche allgemein die Gleichung (25) besteht, durch die Zusammenstösse nicht verändert wird, als auch dafür, dass, wenn diese Gleichung nicht besteht, die Grösse $\Sigma \log \text{nat } f$, über alle Moleküle erstreckt, nur abnehmen kann. Diese neuen Beweise, welche er die Güte hatte, mir brieflich mitzuthellen, scheinen mir einwurfsfrei.

IV. ÜBER DIE BEZIEHUNG ZWISCHEN DEN DIFFERENTIALEN DER VARIABELN, WELCHE BEGINN UND ENDE EINES ZUSAMMENSTOSSES CHARAKTERISIREN

§ 23. Da mir beim Beweise, welchen Herr BOLTZMANN gibt für die Richtigkeit der Gleichung (19) seiner Abhandlung „Über das Wärmegleichgewicht zwischen mehratomigen Gasmolekülen“¹⁾, der Durchgang durch die Stelle, wo F sein Maximum hat, also

¹⁾ Sitzungsber. der Kais. Akad. Wien, 63, 397, 1871.

$\varepsilon = 0$ wird ¹⁾, Schwierigkeiten zu bereiten scheint, so gebe ich hier einen anderen Beweis dieser Gleichung.

Als Einleitung betrachte ich die Bewegung einer Gruppe von Molekülen in einem Raume, in welchem irgend welche von festen Centren ausgehende Kräfte wirken, so dass die auf jedes Atom wirkende äussere Kraft blos von den Coordinaten dieses Atoms abhängt. Wenn der Schwerpunkt eines Moleküls sich zuerst in *A*, Fig. 4, befindet, und der Bewegungszustand in diesem Augenblicke bekannt ist, wird der Schwerpunkt eine bestimmte Linie *AC* beschreiben; ich nenne das eine Bewegungslinie. Indem ich nun eine unendlich kleine geschlossene Curve *BD* nehme, welche um *A* herumläuft, und von jedem Punkte dieser Curve aus eine Bewegungslinie ausgehen lasse (dabei immer mit dem nämlichen Bewegungszustande des Moleküls anfangend) erhalte ich eine „Bewegungsröhre“.



Fig. 4.



Fig. 5.

Ich betrachte nun zwei beliebige ebene Querschnitte *BD* und *EF* der Röhre, und lasse nach einander von den Punkten der Fläche *BD* aus nicht Moleküle mit einem ganz bestimmten Bewegungszustande ausgehen, sondern Moleküle, deren Bewegungszustände unendlich wenig von einander verschieden sind, und zwischen bestimmten Grenzen liegen.

Diese Moleküle werden alle einmal die Ebene *EF* passiren und im Momente, wo sie das thun, liegen ihre Zustände zwischen anderen Grenzen. Es besteht nun eine einfache Beziehung zwischen den beiden Querschnitten *BD* und *EF* und den Grössen, welche angeben, wie weit bei *BD* und bei *EF* die erwähnten Grenzen auseinander liegen.

Ich lege die *x*-Axe senkrecht zur Ebene *BD* und bringe (Fig. 5)

$$^1) \varepsilon \text{ bedeutet } \frac{\partial F}{\partial p_1} p_1 + \frac{\partial F}{\partial p_2} p_2 + \dots + \frac{\partial F}{\partial p_{s-2}} p_{s-2}$$

(Bemerkung des Herausgebers)

in der Bewegungsöhre eine ganze Reihe von Querschnitten an, welche mit BD parallel sind. Es sei $B'D'$ unendlich wenig von BD entfernt, und zwar sei für BD $x = a$, für $B'D'$ $x = a + \delta$.

Die anderen Coordinaten des Schwerpunktes mögen y und z heissen, die Geschwindigkeitscomponenten des Schwerpunktes α, β, γ ; die relativen Coordinaten von $r - 1$ der zusammensetzenden Atome in Bezug auf den Schwerpunkt (r ist die Zahl der Atome) seien

$$\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \xi_2, \dots, \zeta_{r-1},$$

die dazugehörigen relativen Geschwindigkeiten

$$u_1, v_1, w_1, u_2, \dots, w_{r-1},$$

die aus den äusseren Kräften abzuleitenden Beschleunigungen des Schwerpunktes

$$\lambda, \mu, \nu,$$

und die relativen Beschleunigungen der erwähnten Atome gegen den Schwerpunkt, welche aus den inneren und äusseren Kräften zu berechnen sind (das heisst die Werthe von ξ_1 , u.s.w.)

$$X_1, Y_1, Z_1, \dots, Z_{r-1}.$$

Wenn die Moleküle die Ebene BD passiren, mögen die bestimmenden Grössen zwischen

$$\begin{aligned} &\alpha \text{ und } \alpha + d\alpha, \dots, \gamma \text{ und } \gamma + d\gamma, \\ &\xi_1 \text{ und } \xi_1 + d\xi_1, \dots, \zeta_{r-1} \text{ und } \zeta_{r-1} + d\zeta_{r-1}, \\ &u_1 \text{ und } u_1 + du_1, \dots, w_{r-1} \text{ und } w_{r-1} + dw_{r-1} \end{aligned}$$

liegen; ausserdem liegen dann, wenn BD ein Rechteck ist, oder wenn man nur einen rechteckigen Theil von BD betrachtet, y und z zwischen

$$y \text{ und } y + dy, z \text{ und } z + dz.$$

Wenn die Moleküle (das heisst die Schwerpunkte) die Ebene $B'D'$ erreichen, liegen die genannten Grössen etwa zwischen:

$$\begin{aligned} &\alpha' \text{ und } \alpha' + d\alpha', \dots, \gamma' \text{ und } \gamma' + d\gamma', \\ &\xi'_1 \text{ und } \xi'_1 + d\xi'_1, \dots, \zeta'_{r-1} \text{ und } \zeta'_{r-1} + d\zeta'_{r-1}, \\ &u'_1 \text{ und } u'_1 + du'_1, \dots, w'_{r-1} \text{ und } w'_{r-1} + dw'_{r-1}, \\ &y' \text{ und } y' + dy', z' \text{ und } z' + dz'. \end{aligned}$$

Da ein Molekül die Zeit δ/α braucht, um zu dem Querschnitt $B'D'$ zu gelangen, hat man

$$y' = y + \beta \frac{\delta}{\alpha}, \quad z' = z + \gamma \frac{\delta}{\alpha},$$

$$\alpha' = \alpha + \lambda \frac{\delta}{\alpha}, \quad \beta' = \beta + \mu \frac{\delta}{\alpha}, \quad \gamma' = \gamma + \nu \frac{\delta}{\alpha},$$

$$\xi'_1 = \xi_1 + u_1 \frac{\delta}{\alpha}, \dots \dots \dots \zeta'_{r-1} = \zeta_{r-1} + w_{r-1} \frac{\delta}{\alpha},$$

$$u'_1 = u_1 + X_1 \frac{\delta}{\alpha}, \dots \dots \dots w'_{r-1} = w_{r-1} + Z_{r-1} \frac{\delta}{\alpha}.$$

Diese Grössen sind sämmtlich Funktionen von:

$$y, z, \alpha, \beta, \gamma, \xi_1, \dots, \zeta_{r-1}, u_1, \dots, w_{r-1}$$

und es wird das Verhältniss dK'/dK von

$$dK = dydzd\alpha d\beta d\gamma d\xi_1 \dots d\zeta_{r-1} du_1 \dots dw_{r-1}$$

und

$$dK' = dy'dz'd\alpha'd\beta'd\gamma'd\xi'_1 \dots d\zeta'_{r-1} du'_1 \dots dw'_{r-1}$$

in bekannter Weise durch eine Funktionaldeterminante bestimmt welche die Gestalt

$$\begin{aligned} 1 + \frac{\partial}{\partial y} \left(\beta \frac{\delta}{\alpha} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\gamma \frac{\delta}{\alpha} \right) + \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\lambda \frac{\delta}{\alpha} \right) + \dots + \frac{\partial}{\partial \gamma} \left(\nu \frac{\delta}{\alpha} \right) + \\ + \frac{\partial}{\partial \xi_1} \left(u_1 \frac{\delta}{\alpha} \right) + \dots \dots \dots + \frac{\partial}{\partial \zeta_{r-1}} \left(w_{r-1} \frac{\delta}{\alpha} \right) + \\ + \frac{\partial}{\partial u_1} \left(X_1 \frac{\delta}{\alpha} \right) + \dots \dots \dots + \frac{\partial}{\partial w_{r-1}} \left(Z_{r-1} \frac{\delta}{\alpha} \right) \end{aligned}$$

annimmt. Da nun $\lambda, \mu, \nu, X_1, \dots, Z_{r-1}$ Beschleunigungscomponen-
ten sind, welche nicht abhängen von den Geschwindigkeiten, re-
ducirt sich die Determinante auf

$$1 - \lambda \frac{\delta}{\alpha^2} = \frac{1}{1 + \lambda \delta / \alpha^2} = \frac{\alpha}{\alpha + \lambda \delta / \alpha} = \frac{\alpha}{\alpha'}.$$

Man hat somit

$$\alpha' dy' dz' d\alpha' d\beta' d\gamma' d\xi_1' \dots d\xi_{r-1}' du_1' \dots dw_{r-1}' = \\ = \alpha dy dz d\alpha d\beta d\gamma d\xi_1 \dots d\xi_{r-1} du_1 \dots dw_{r-1}$$

oder, da, wenn man die Flächeninhalte der Querschnitte kurz mit $BD, B'D'$ andeutet,

$$dy dz : dy' dz' = BD : B'D',$$

$$\alpha' \times B'D' \times d\alpha' \dots dw_{r-1}' = \alpha \times BD \times d\alpha \dots dw_{r-1}.$$

Diese Relation muss nun auch gelten, wenn $B'D'$ um eine endliche Strecke von BD entfernt ist. An irgend einer Stelle der Bewegungsröhre ist, wenn V die Geschwindigkeit des Schwerpunktes der da passirenden Moleküle ist, und ϑ den Winkel vorstellt, den diese Geschwindigkeit mit der x -Axe bildet, $\alpha = V \cos \vartheta$, und, wenn dS der senkrechte Querschnitt ist,

$$BD = \frac{dS}{\cos \vartheta},$$

mithin $\alpha \times BD = V \times dS$. Es besteht also die einfache Relation

$$V dS \times d\alpha \dots dw_{r-1} = V' dS' \times d\alpha' \dots dw_{r-1}'.$$

An die Stelle von $V dS$ kann man natürlich auch das Product eines beliebig gerichteten Querschnittes in die Geschwindigkeit des Schwerpunktes senkrecht zu demselben setzen.

Der Satz in dieser Gestalt lässt sich z.B. anwenden, wenn auf ein Gas die Schwerkraft wirkt.

Besteht keine äussere Kraft, so wird die Bewegungsröhre ein Cylinder, und $V = V'$, mithin

$$d\alpha \dots dw_{r-1} = d\alpha' \dots dw_{r-1}',$$

das bekannte Resultat.

§ 24. In ähnlicher Weise lässt sich nun die Bewegung zweier Moleküle behandeln, welche mit einander in Wechselwirkung treten. Wir wollen dieselben als verschieden von einander voraussetzen. Es mögen für das erste Molekül die Grössen

$$\alpha, \beta, \gamma, \xi_1, \dots, \xi_{r-1}, u_1, \dots, w_{r-1}$$

die nämliche Bedeutung haben, wie oben; für das zweite Theilchen seien die analogen Grössen

$$\alpha^*, \beta^*, \gamma^*, \xi_1^* \dots \zeta_{r^*-1}^*, u^* \dots w_{r^*-1}^*,$$

wobei zu bemerken, dass bei jedem Molekül die relative Bewegung der Bestandtheile in Bezug auf den Schwerpunkt dieses Moleküls selbst zu nehmen ist.

Es seien weiter x, y, z die relativen Coordinaten des ersten Schwerpunktes in Bezug auf den zweiten.

In einem Raume, der fest mit dem Schwerpunkte des zweiten Moleküls verbunden ist, und sich mit diesem Punkte verschiebt, beschreibt der Schwerpunkt des ersten eine gewisse Linie, welche man die relative Bewegungslinie nennen kann. Dementsprechend führe ich eine relative Bewegungsröhre ein. Die Fig. 5 stelle jetzt eine solche Röhre vor, in welcher wir wieder Querschnitte senkrecht zur x -Axe anbringen.

Man hat nun zu beachten, dass, während bei der relativen Bewegung der Schwerpunkt des ersten Moleküls die Röhre durchläuft, sich der Bewegungszustand beider Moleküle ändert.

Wir betrachten nun eine sehr grosse Anzahl von Zusammenstössen, bei welchen die Grössen, welche die Bewegungszustände der Moleküle bestimmen, zwischen bestimmten Grenzen eingeschlossen sind. Bei allen diesen Stössen können wir der relativen Bewegungsröhre die nämliche Gestalt geben; für alle betrachteten Fälle gilt also die Fig. 5.

In den Momenten, wo die Schwerpunkte der „ersten“ Moleküle die Querschnitte BD passiren, liegen

$$\alpha \dots w_{r-1}, \alpha^* \dots w_{r^*-1}$$

zwischen den Grenzen

$$\alpha \text{ und } \alpha + d\alpha, \dots w_{r-1} \text{ und } w_{r-1} + dw_{r-1},$$

$$\alpha^* \text{ und } \alpha^* + d\alpha^*, \dots w_{r^*-1}^* \text{ und } w_{r^*-1}^* + dw_{r^*-1}^*;$$

im Momente, wo sie die Querschnitte $B'D'$ durchsetzen, zwischen

$$\alpha' \text{ und } \alpha' + d\alpha', \dots w'_{r-1} \text{ und } w'_{r-1} + dw'_{r-1},$$

$$\alpha^{*'} \text{ und } \alpha^{*'} + d\alpha^{*'}, \dots w_{r^*-1}^{*'} \text{ und } w_{r^*-1}^{*'} + dw_{r^*-1}^{*'}.$$

Wenn wir wieder rechteckige Theile von BD und $B'D'$ betrachten, liegen y und z im ersten Falle zwischen

$$y \text{ und } y + dy, z \text{ und } z + dz,$$

im zweiten Falle zwischen

$$y' \text{ und } y' + dy', z' \text{ und } z' + dz',$$

während x zuerst den Werth a , dann den Werth $a + \delta$ hat.

Da der erste Schwerpunkt die Zeit

$$\frac{\delta}{\alpha - \alpha^*}$$

braucht, um bei der relativen Bewegung von BD nach $B'D'$ zu gelangen, hat man

$$y' = y + (\beta - \beta^*) \frac{\delta}{\alpha - \alpha^*}, z' = z + (\gamma - \gamma^*) \frac{\delta}{\alpha - \alpha^*},$$

$$\alpha' = \alpha + \lambda \frac{\delta}{\alpha - \alpha^*}, \dots \gamma' = \gamma + \nu \frac{\delta}{\alpha - \alpha^*},$$

$$\alpha^{*'} = \alpha^* + \lambda^* \frac{\delta}{\alpha - \alpha^*}, \dots \gamma^{*'} = \gamma^* + \nu^* \frac{\delta}{\alpha - \alpha^*},$$

$$\xi_1' = \xi_1 + u_1 \frac{\delta}{\alpha - \alpha^*} \dots,$$

$$u_1' = u_1 + X_1 \frac{\delta}{\alpha - \alpha^*} \dots,$$

$$\xi_1^{*'} = \xi_1^* + u_1^* \frac{\delta}{\alpha - \alpha^*} \dots,$$

$$u_1^{*'} = u_1^* + X_1^* \frac{\delta}{\alpha - \alpha^*} \dots,$$

wo die Beschleunigungen

$$\lambda, \mu, \nu, \lambda^*, \mu^*, \nu^*, X_1, \dots Z_{r-1}, X_1^*, \dots Z_{r-1}^*$$

unabhängig von den Geschwindigkeiten sind.

Man hat

$$y, z, \alpha, \beta, \gamma, \xi_1, \dots w_{r-1}, \alpha^*, \beta^*, \gamma^*, \xi_1^* \dots w_{r-1}^*$$

als die unabhängig, die Grössen mit Accenten als die abhängig Variablen zu betrachten.

Das Verhältniss von

$$dydzd\alpha \dots dw_{r-1}^*$$

und

$$dy'dz'd\alpha' \dots dw_{r-1}'$$

wird nun wieder durch eine Functionaldeterminante bestimmt, welche sich reducirt auf

$$\begin{aligned} 1 + \lambda\delta \frac{\partial}{\partial\alpha} \left(\frac{1}{\alpha - \alpha^*} \right) + \lambda^*\delta \frac{\partial}{\partial\alpha^*} \left(\frac{1}{\alpha - \alpha^*} \right) = \\ = 1 - \frac{(\lambda - \lambda^*)\delta}{(\alpha - \alpha^*)^2} = \frac{\alpha - \alpha^*}{(\alpha - \alpha^*) + (\lambda - \lambda^*)\delta / (\alpha - \alpha^*)} = \frac{\alpha - \alpha^*}{\alpha' - \alpha'^*} \end{aligned}$$

Da wieder

$$\frac{dy dz}{dy' dz'} = \frac{BD}{B'D'}$$

ist, wird schliesslich

$$\begin{aligned} (\alpha - \alpha^*) BD d\alpha \dots dw_{r-1} d\alpha^* \dots dw_{r-1}^* = \\ = (\alpha' - \alpha'^*) B'D' d\alpha' \dots dw_{r-1}' d\alpha'^* \dots dw_{r-1}'^* \end{aligned}$$

welche Gleichung dann natürlich auch wieder gelten muss, wenn die beiden Querschnitte BD und $B'D'$ um eine endliche Strecke von einander entfernt sind. Man kann auch schreiben

$$\begin{aligned} V dS d\alpha \dots dw_{r-1} d\alpha^* \dots dw_{r-1}^* = \\ = V' dS' d\alpha' \dots dw_{r-1}' d\alpha'^* \dots dw_{r-1}'^* \end{aligned}$$

wenn V (sowie V') die ganze relative Geschwindigkeit des einen Schwerpunktes in Bezug auf den anderen vorstellt, und dS (wie dS') einen senkrechten Querschnitt der relativen Bewegungsröhre.

Die Gleichung gilt ebenso gut, wenn man unter dS und dS' beliebige schiefe Querschnitte versteht; nur müssen dann für V und V' die Geschwindigkeiten senkrecht zu diesen Querschnitten genommen werden.

Bei dem hier gegebenen Beweise könnte eine Schwierigkeit noch dadurch entstehen, dass die relativen Bewegungslinien einen Verlauf haben könnten, wie Fig. 6. Man umgeht dieselbe durch die in Fig. 7 angegebene Construction der Bewegungsröhre.



Fig. 6.

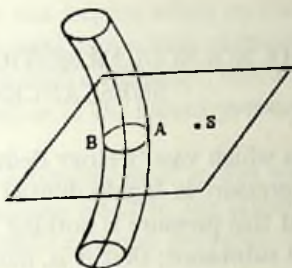


Fig. 7.

Es ist dort zunächst eine Bewegungslinie gezeichnet, durch den Punkt A , wo sie sich am meisten dem Schwerpunkte S des zweiten Moleküls nähert, eine Ebene senkrecht zu der Linie gelegt, in dieser die unendlich kleine geschlossene Curve AB gewählt, und dann sind durch alle Punkte der letzteren Bewegungslinien gezogen, welche senkrecht zu der Ebene AB stehen.