

22.

Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen.¹⁾

(Wien. Ber. 66. S. 275—370. 1872.)

Die mechanische Wärmetheorie setzt voraus, daß sich die Moleküle der Gase keineswegs in Ruhe, sondern in der lebhaftesten Bewegung befinden. Wenn daher auch der Körper seinen Zustand gar nicht verändert, so wird doch jedes einzelne seiner Moleküle seinen Bewegungszustand beständig verändern, und ebenso werden sich die verschiedenen Moleküle gleichzeitig nebeneinander in den verschiedensten Zuständen befinden. Lediglich dem Umstande, daß selbst die regellosesten Vorgänge, wenn sie unter denselben Verhältnissen vor sich gehen, doch jedesmal dieselben Durchschnittswerte liefern, ist es zuzuschreiben, daß wir auch im Verhalten warmer Körper ganz bestimmte Gesetze wahrnehmen. Denn die Moleküle der Körper sind ja so zahlreich und ihre Bewegungen so rasch, daß uns nie etwas anderes, als jene Durchschnittswerte wahrnehmbar wird. Man möchte die Regelmäßigkeit jener Durchschnittswerte mit der bewunderungswürdigen Konstanz der von der Statistik gelieferten Durchschnittszahlen vergleichen, welche ja auch aus Vorgängen abgeleitet sind, von denen jeder einzelne durch ein ganz unberechenbares Zusammenwirken der mannigfaltigsten äußeren Umstände bedingt ist: Die Moleküle sind gleichsam ebenso viele Individuen, welche die verschiedensten Bewegungszustände haben, und nur dadurch, daß die Anzahl derjenigen, welche durchschnittlich einen gewissen Bewegungszustand haben, konstant ist, bleiben die Eigenschaften des Gases unverändert. Die Bestimmung von Durchschnittswerten ist Aufgabe der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Die Probleme

¹⁾ Vorläufiger Bericht über diese Arbeit Wien. Anz. 9. S. 23. 8. Februar 1872. (Diese Arbeit hat [Abschnitt 4] eine Berichtigung erfahren. Siehe Nr. 83 Bd. III dieser Sammlung.)

der mechanischen Wärmetheorie sind daher Probleme der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Es wäre aber ein Irrtum, zu glauben, daß der Wärmetheorie deshalb eine Unsicherheit anhafte, weil daselbst die Lehrsätze der Wahrscheinlichkeitsrechnung in Anwendung kommen. Man verwechsle nicht einen unvollständig bewiesenen Satz, dessen Richtigkeit infolgedessen problematisch ist, mit einem vollständig erwiesenen Satze der Wahrscheinlichkeitsrechnung; letzterer stellt, wie das Resultat jedes anderen Kalküls, eine notwendige Konsequenz gewisser Prämissen dar, und bestätigt sich, sobald diese richtig sind, ebenso in der Erfahrung, wenn nur genügend viele Fälle der Beobachtung unterzogen werden, was bei der enormen Anzahl der Körpermoleküle in der Wärmetheorie immer der Fall ist. Nur scheint es hier doppelt geboten, bei den Schlüssen mit der größten Strenge zu verfahren. Will man daher nicht bloß beiläufige Werte der in der Gastheorie vorkommenden Größen mutmaßen, sondern eine exakte Theorie derselben in Angriff nehmen, so muß vor allem die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Zustände bestimmt werden, welche an einem und demselben Moleküle im Verlaufe einer sehr langen Zeit und an den verschiedenen Molekülen gleichzeitig vorkommen, d. h. es muß berechnet werden, wie sich die Zahl jener Moleküle, deren Zustand zwischen gewissen Grenzen liegt, zur Gesamtanzahl der Moleküle verhält. Es wurde dieses Problem bereits von Maxwell und mir in verschiedenen Abhandlungen behandelt, ohne daß jedoch bis jetzt eine vollständige Lösung gelungen wäre. In der Tat scheint dieselbe namentlich in dem Falle, wo jedes Molekül wieder aus mehreren materiellen Punkten (den Atomen) besteht, sehr schwierig, da man die Bewegungsgleichungen bereits für einen Komplex von drei Atomen nicht mehr zu integrieren vermag. Allein bei näherer Betrachtung erweist es sich als doch nicht so unwahrscheinlich, daß sich jene Wahrscheinlichkeit aus den bloßen Bewegungsgleichungen ohne deren Integration wird ableiten lassen. Denn die zahlreichen einfachen Gesetze über das Verhalten der Gase zeigen, daß der Ausdruck für jene Wahrscheinlichkeit gewisse allgemeine, von der speziellen Natur der Gase unabhängige Eigenschaften besitzen muß, und gerade derartige allgemeine Gesetze lassen sich nicht selten schon aus den bloßen Be-

wegungsgleichungen ableiten, ohne daß deren Integration dazu erforderlich wäre. In der Tat gelang es mir, das Problem für Gasmoleküle, die aus beliebig vielen Atomen bestehen, der Lösung zuzuführen. Ich will jedoch hier, der besseren Übersicht halber, zunächst den einfachsten Fall behandeln, daß jedes Molekül ein einzelner materieller Punkt ist. Hieran schließe ich dann erst den allgemeinen, in dem übrigens die Durchführung der Rechnung im Wesen ganz dieselbe ist.

I. Betrachtung einatomiger Gasmoleküle.

Sei irgend ein Raum mit sehr vielen Gasmolekülen erfüllt, deren jedes ein einfacher materieller Punkt ist. Jedes Molekül fliege während des größten Teiles der Zeit geradlinig mit gleichförmiger Geschwindigkeit fort. Nur wenn sich zwei Moleküle zufällig sehr nahe kommen, beginnen sie aufeinander einzuwirken. Ich nenne diesen Vorgang, während dessen zwei Moleküle aufeinander einwirken, einen Zusammenstoß der beiden Moleküle, ohne daß jedoch dabei an einen Stoß elastischer Körper zu denken ist; die während des Zusammenstoßes wirkenden Kräfte können vielmehr ganz beliebig sein. Selbst wenn zu Anfang der Zeit alle Moleküle dieselbe Geschwindigkeit besessen hätten, würden sie dieselbe im Verlaufe der Zeit nicht immer beibehalten. Infolge der Zusammenstöße werden vielmehr einige Moleküle größere, andere kleinere Geschwindigkeiten annehmen, bis sich endlich eine solche Verteilung der Geschwindigkeiten unter den Molekülen hergestellt hat, daß dieselbe durch die Zusammenstöße nicht weiter verändert wird. Bei dieser schließlich sich herstellenden Geschwindigkeitsverteilung werden im allgemeinen alle möglichen Geschwindigkeiten von Null bis zu einer sehr großen Geschwindigkeit vorkommen. Die Zahl der Moleküle, deren Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ liegt, wollen wir mit $F(v)dv$ bezeichnen. Dann bestimmt uns also die Funktion F die Geschwindigkeitsverteilung vollständig. Für den Fall einatomiger Moleküle, den wir jetzt betrachten, fand bereits Maxwell für $F(v)$ den Wert $A v^2 e^{-Bv^2}$, wobei A und B Konstanten sind, so daß also die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Geschwindigkeiten durch eine ähnliche Formel gegeben wird, wie die Wahrschein-

lichkeit der verschiedenen Beobachtungsfehler in der Theorie der Methode der kleinsten Quadrate. Der erste Beweis jedoch, den Maxwell für diese Formel gab, wird von ihm selbst als unrichtig bezeichnet. Später gab er zwar einen sehr eleganten Beweis dafür, daß, wenn man die obige Geschwindigkeitsverteilung einmal unter den Gasmolekülen hergestellt hat, dieselbe in der Tat durch die Zusammenstöße nicht weiter verändert wird. Er sucht auch zu beweisen, daß es die einzige Geschwindigkeitsverteilung von der betrachteten Eigenschaft ist. Allein der letztere Beweis scheint mir wieder Fehlschlüsse zu enthalten.¹⁾ Es ist somit noch nicht bewiesen, daß, wie

¹⁾ Erstlich sollte Maxwell eigentlich beweisen, daß ebensooft ein Paar von Molekülen ihre Geschwindigkeit von OA, OB in OA', OB' verwandeln, wie umgekehrt, während er tatsächlich nur davon spricht, daß ein Molekül ebensooft seine Geschwindigkeit von OA in OA' , als von OA' in OA verwandelt; dann behauptet Maxwell, daß, wenn die Geschwindigkeit OA öfter in OA' als umgekehrt übergehe, um ebensoviel öfter die Geschwindigkeit OA' in OA'' als umgekehrt übergehen müsse, weil sonst die Anzahl der Moleküle mit der Geschwindigkeit OA' nicht konstant bleiben könnte, welcher Schluß nur erlaubt wäre, wenn die Geschwindigkeit OA' in gar keine andere, als OA und OA'' übergehen könnte. In der Tat kann nur geschlossen werden, daß eine oder mehrere Geschwindigkeiten $OA'', OA''' \dots$ existieren, in welche die Geschwindigkeit OA' öfter übergeht, als umgekehrt. Um endlich zu beweisen, daß es nicht möglich sei, daß die Geschwindigkeit eines Moleküls öfter von OA in OA' als umgekehrt übergehe, sagt Maxwell, dasselbe müßte sonst eine in sich zurücklaufende Reihe von Geschwindigkeiten $OA, OA', OA'' \dots OA$ lieber in der einen, als in der umgekehrten Ordnung durchlaufen. Dies könne aber nicht sein, denn es ließe sich kein Grund angeben, behauptet er, weshalb das Molekül diesen Zyklus lieber in der einen als in der anderen Ordnung durchlaufe. Diese letztere Behauptung aber scheint mir das zu Beweisende als schon bewiesen anzunehmen. Denn nehmen wir bereits als bewiesen an, daß sich die Geschwindigkeit eines Moleküls ebensooft von OA in OA' , wie umgekehrt, verwandelt, dann wäre freilich kein Grund, warum es diesen Zyklus lieber in der einen, als in der anderen Ordnung durchlaufe. Nehmen wir dagegen den zu beweisenden Satz noch nicht als erwiesen an, so wäre gerade die Tatsache, daß sich die Geschwindigkeit eines Moleküls lieber von OA in OA' , als umgekehrt, lieber von OA' in OA'' , als von OA'' in OA' usw. verwandelt, der Grund, weshalb dasselbe jene Reihe von Geschwindigkeiten lieber in der Ordnung $OA, OA', OA'' \dots OA$, als in der umgekehrten durchlaufen würde. Beide Vorgänge sind ja nichts weniger als identisch. Es kann daher auch nicht a priori auf ihre gleiche Wahrscheinlichkeit geschlossen werden.

immer der Zustand des Gases zu Anfang gewesen sein mag, er sich immer dieser von Maxwell gefundenen Grenze nähern muß. Es könnte sein, daß es außer dieser noch verschiedene andere mögliche Grenzen gibt. Dieser Beweis gelingt aber leicht mittels der Auffassungsweise des Problems, zu deren Auseinandersetzung ich jetzt schreiten will, und welche zudem den Vorteil bietet, daß sie sich direkt auf mehratomige Moleküle, also auf den in der Natur wahrscheinlich allein vorkommenden Fall übertragen läßt.

Ich beginne damit, das Problem nochmals genau zu definieren. Gesetzt also, wir hätten irgend einen Raum R , in demselben befinden sich sehr viele Gasmoleküle. Jedes Molekül ist ein einfacher materieller Punkt, der sich in der bereits geschilderten Weise bewegt. Während des größten Teiles der Zeit fliegt er geradlinig mit gleichförmiger Geschwindigkeit fort. Nur wenn sich zwei Moleküle sehr nahe kommen, beginnen sie aufeinander zu wirken. Das Wirkungsgesetz der Kräfte, die während eines Zusammenstoßes wirksam sind, muß uns natürlich gegeben sein. Ich will aber bezüglich desselben gar keine beschränkende Annahme machen. Es kann uns gegeben sein, daß zwei Moleküle wie elastische Kugeln voneinander abprallen; es kann uns auch jedes beliebige andere Wirkungsgesetz gegeben sein. Bezüglich der Gefäßwände, welche das Gas umschließen, will ich jedoch voraussetzen, daß die Moleküle an denselben wie elastische Kugeln reflektiert werden. Es würde da auch jedes beliebige Wirkungsgesetz dieselben Formeln liefern. Aber es vereinfacht die Sache, wenn wir uns über das Gefäß diese spezielle Vorstellung machen. Wir stellen uns nun folgendes Problem: Es sei zu Anfang der Zeit also für $t = 0$, der Ort, die Geschwindigkeit und die Geschwindigkeitsrichtung jedes unserer Moleküle gegeben. Es wird gefragt, welches ist der Ort, die Geschwindigkeit und die Geschwindigkeitsrichtung jedes Moleküls nach Verlauf einer beliebigen Zeit t . Da uns die Gestalt des Gefäßes R , sowie das Wirkungsgesetz der während der Zusammenstöße wirksamen Kräfte gegeben ist, so ist dieses Problem natürlich ein vollständig bestimmtes. Es ist jedoch klar, daß es in dieser Allgemeinheit nicht vollständig auflösbar ist. Die Lösung wird aber eine viel leichtere, wenn wir an die Stelle dieses ganz allgemeinen Problems nur

ein etwas Spezielleres setzen. Nur zwei ganz in der Natur der Sache liegende Beschränkungen wollen wir da hinzunehmen. Es ist zunächst klar, daß nach Verlauf einer sehr langen Zeit für die Geschwindigkeitsrichtung eines Moleküls jede Richtung im Raume gleich wahrscheinlich sein wird. Handelt es sich daher bloß darum, die nach langer Zeit sich herstellende Geschwindigkeitsverteilung zu finden, so können wir annehmen, daß schon zu Anfang jede Geschwindigkeitsrichtung gleich wahrscheinlich gewesen sei. Es kann der allgemeinste Fall auf keine anderen schließlichen Zustandsverteilungen führen, als dieser speziellere. Dies sei die erste Beschränkung, welche wir machen wollen. Die zweite sei, daß die Geschwindigkeitsverteilung schon zu Anfang der Zeit eine gleichförmige gewesen sei. Ich muß da zunächst erklären, was ich unter einer gleichförmigen Geschwindigkeitsverteilung verstehe. Es wird für die Folge besser sein, statt der Geschwindigkeit die lebendige Kraft eines Moleküls einzuführen. Tun wir das gleich jetzt. Es sei x die lebendige Kraft eines unserer Gasmoleküle, so daß also $x = mv^2/2$ ist. R ist der gesamte Raum, in dem unser Gas eingeschlossen ist. Konstruieren wir in diesem Raume R einen kleineren (r will ich ihn nennen), dessen Gestalt ganz beliebig ist, dessen Volumen aber gleich eins sein soll. Wir setzen voraus, daß im Raume r noch immer sehr viele Moleküle sind, daß also seine Dimensionen groß gegen die mittlere Distanz zweier Nachbarmoleküle sind, worin keine Beschränkung liegt, da wir ja die Volumeinheit so groß wählen können, als wir wollen. Die Anzahl der Moleküle im Raume r , deren lebendige Kraft zur Zeit t zwischen x und $x + dx$ liegt, will ich mit $f(x, t)dx$ bezeichnen. Dieselbe wird im allgemeinen davon abhängen, wo ich den Raum r im Raume R konstruiere. Es könnten sich z. B. rechts im Raume R die schnelleren, links die langsameren Moleküle befinden. Dann würde die Anzahl $f(x, t)dx$ verschieden ausfallen, je nachdem ich den Raum r rechts oder links im Raume R konstruiere. Wenn nun dies nicht der Fall ist, wenn die Anzahl $f(x, t)dx$ zu einer gegebenen Zeit vollkommen gleich ausfällt, wo immer ich den Raum r im Raume R konstruieren mag, so sage ich, die Verteilung der lebendigen Kraft sei zur Zeit t eine gleichförmige, d. h. also nichts anderes, als die Moleküle mit den

verschiedenen lebendigen Kräften sind gleichförmig untereinander gemischt. Es sind nicht rechts die schnelleren, links die langsameren, oder umgekehrt. Es ist da wieder klar, daß nach Verlauf einer sehr langen Zeit die Verteilung der lebendigen Kraft eine gleichförmige wird; denn dann ist ja jeder Ort im Gase gleichberechtigt. Die Wände stören nicht, da an ihnen die Moleküle wie elastische Kugeln reflektiert werden; also geradeso von ihnen zurücktreten, als ob der Raum jenseits der Wände von gleich beschaffenem Gase erfüllt wäre. Wir können daher wieder annehmen, daß schon zu Anfang der Zeit die Geschwindigkeitsverteilung eine gleichförmige war. Dies, sowie die gleiche Wahrscheinlichkeit jeder Geschwindigkeitsrichtung zu Anfang der Zeit sind die beiden beschränkenden Annahmen, unter denen wir zunächst das Problem behandeln werden. Es ist klar, daß diese beiden Bedingungen dann auch für alle folgende Zeit erfüllt sein werden, daß also der Zustand des Gases zur Zeit t durch die Funktion $f(x, t)$ vollständig bestimmt ist. Gegeben sei uns der Zustand unseres Gases zu Anfang der Zeit, also $f(x, 0)$. Gefunden soll werden der Zustand nach Verlauf einer beliebigen Zeit t , also $f(x, t)$. Der Weg, den wir da einschlagen werden, ist derselbe, den man in ähnlichen Fällen immer einschlägt. Wir berechnen zuerst, um wieviel sich die Funktion $f(x, t)$ während einer sehr kleinen Zeit τ verändert; hierdurch erhalten wir zunächst eine partielle Differentialgleichung für $f(x, t)$; dieselbe muß dann so integriert werden, daß f für $t = 0$ den gegebenen Wert $f(x, 0)$ annimmt. Wir haben also jetzt eine doppelte Aufgabe vor uns, erstens die Aufstellung der partiellen Differentialgleichung und zweitens deren Integration. Wenden wir uns zuerst an die erste Aufgabe. $f(x, t)dx$ ist die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit, deren lebendige Kraft zur Zeit t zwischen x und $x + dx$ liegt. Solange ein Molekül mit keinem anderen zusammenstößt, behält es seine lebendige Kraft unverändert bei. Würden also keine Zusammenstöße erfolgen, so würde sich die Zahl der Moleküle, deren lebendige Kraft zwischen x und $x + dx$ liegt, also $f(x, t)$ gar nicht ändern; diese Funktion ändert sich bloß durch die Zusammenstöße. Wollen wir daher die Veränderung dieser Funktion während einer sehr kleinen Zeit τ erfahren, so müssen wir die Zusammen-

stöße während dieser Zeit der Betrachtung unterziehen. Betrachten wir einen Zusammenstoß, vor welchem die lebendige Kraft des einen der stoßenden Moleküle zwischen x und $x + dx$, die des anderen zwischen x' und $x' + dx'$ liegt. Dadurch ist natürlich die Natur des Zusammenstoßes noch keineswegs vollkommen bestimmt. Je nachdem derselbe ein zentraler oder mehr oder weniger schiefer ist, kann vielmehr die lebendige Kraft des einen der stoßenden Moleküle nach dem Zusammenstoße noch gar mannigfaltige Werte haben. Setzen wir voraus, dieselbe liege nach dem Zusammenstoße zwischen ξ und $\xi + d\xi$; dann ist aber die lebendige Kraft des zweiten Moleküls nach dem Zusammenstoße bestimmt. Bezeichnen wir letztere mit ξ' , so ist nämlich nach dem Prinzip der Erhaltung der lebendigen Kraft

$$(1) \quad x + x' = \xi + \xi';$$

die Summe der lebendigen Kraft beider Moleküle vor dem Stoße ist gleich der Summe der lebendigen Kraft beider Moleküle nach demselben. Wir können uns die Grenzen, zwischen denen die unseren Zusammenstoß charakterisierenden Variablen liegen, durch folgendes Schema darstellen:

$$(A) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{vor dem Stoße} \dots x, x + dx \quad \overset{a}{x'}, x' + dx', \\ \text{nach „ „} \dots \xi, \xi + d\xi. \end{array} \right. \quad \overset{b}{}$$

Unter der Rubrik a steht die lebendige Kraft des einen, unter der Rubrik b die der anderen der zusammenstoßenden Moleküle. Es fragt sich jetzt, wie viele Zusammenstöße geschehen während der Zeit τ in der Volumeinheit so, daß die lebendige Kraft der stoßenden Moleküle zwischen den durch das Schema (A) dargestellten Grenzen liegt. Die Anzahl dieser Zusammenstöße soll mit dn bezeichnet werden. Die Bestimmung dieser Zahl dn kann nur in recht weitläufiger Weise durch Betrachtung der relativen Geschwindigkeit beider Moleküle geschehen. Da diese Betrachtung außer ihrer Weitläufigkeit nicht die mindeste Schwierigkeit, aber auch kein besonderes Interesse hat, und ihr Resultat so einfach ist, daß man fast sagen möchte, es verstehe sich von selbst, so will ich mich begnügen, hier dieses Resultat mitzuteilen. Dasselbe besteht

in folgendem: Diese Anzahl dn ist erstens proportional der Zeit τ ; je länger diese Zeit τ ist, desto mehr Zusammenstöße der betrachteten Art erfolgen während derselben; natürlich nur, solange τ sehr klein ist, so daß sich der Zustand des Gases während τ nicht merklich ändert. Zweitens ist dn proportional der Größe $f(x, t)dx$; dies ist ja die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit, deren lebendige Kraft zwischen x und $x + dx$ liegt; je mehr solcher Moleküle sich in der Volumeinheit befinden, desto öfter stoßen sie in der betrachteten Weise zusammen. Drittens ist dn proportional $f(x', t)dx'$; denn was von dem einen der zusammenstoßenden Moleküle gilt, gilt natürlich auch vom anderen. Das Produkt dieser drei Größen muß noch multipliziert werden mit einem gewissen Proportionalitätsfaktor, von dem man leicht einsieht, daß er unendlich klein, wie $d\xi$ sein muß. Derselbe wird im allgemeinen von der Natur des Zusammenstoßes, also von den, den Zusammenstoß bestimmenden Größen x, x' und ξ abhängen. Wir wollen, um alles dies auszudrücken, den Proportionalitätsfaktor mit $d\xi \cdot \psi(x, x', \xi)$ bezeichnen, so daß wir also haben:

$$(2) \quad dn = \tau \cdot f(x, t)dx \cdot f(x', t)dx' \cdot d\xi \psi(x, x', \xi).$$

Dies ist das Resultat, zu dem die exakte Betrachtung des Vorganges des Zusammenstoßes führt, durch welche sich natürlich auch die Funktion ψ bestimmen läßt, sobald das Wirkungsgesetz der Moleküle gegeben ist; denn diese Funktion ψ hängt natürlich von dem Wirkungsgesetze ab. Da wir jedoch diese Funktion ψ nicht brauchen werden, so wäre ihre Bestimmung hier überflüssig. Wir wollen jetzt in dem durch die Gleichung (2) gegebenen Ausdrucke für dn die Größe x konstant lassen, nach x' und ξ aber über alle möglichen Werte dieser Größen integrieren, d. h. bezüglich ξ von Null bis $x + x'$, bezüglich x' von Null bis Unendlich. Das Resultat dieser Integrationen bezeichne ich mit $\int dn$; so ist also:

$$\int dn = \tau f(x, t)dx \int_0^{\infty} \int_0^{x+x'} f(x', t) \psi(x, x', \xi) dx' d\xi.$$

Da x für die beiden Integrationen als konstant zu be-

trachten ist, so können wir $f(x, t)$ auch unter die beiden Integralzeichen schreiben, und erhalten:

$$(3) \quad \int dn = \tau dx \int_0^{\infty} \int_0^{x+x'} f(x, t) f(x', t) \psi(x, x', \xi) dx' d\xi.^1)$$

Was ist nun diese Größe $\int dn$? Wir haben x konstant gelassen. Die lebendige Kraft eines Moleküls vor dem Stoße bleibt also zwischen den Grenzen x und $x + dx$ eingeschlossen. Bezüglich aller übrigen Variablen aber haben wir über alle möglichen Werte derselben integriert. Alle übrigen Variablen sind also keiner beschränkenden Bedingung mehr unterworfen. Es ist also $\int dn$ einfach die Zahl der Zusammenstöße, welche in der Volumeinheit während der Zeit τ so geschehen, daß vor denselben die lebendige Kraft eines Moleküls zwischen x

¹⁾ Anstatt die Grenzen eines bestimmten Integrales wirklich hinzuschreiben, kann man dieselben noch in verschiedener Weise bestimmen, z. B. durch Ungleichungen. In dem bestimmten Integrale der Formel (3) ist x als Konstante zu betrachten. Die beiden Integrationsvariablen sind x' und ξ ; dieselben können nur positive Werte inklusive Null annehmen, denn es sind lebendige Kräfte, und zwar muß auch $x + x' - \xi \geq 0$ sein; denn $x + x' - \xi$ ist die lebendige Kraft des zweiten Moleküls nach dem Zusammenstoße, andererseits ist klar, daß alle positiven x' und ξ , für welche auch $x + x' - \xi$ positiv ausfällt, möglichen Zusammenstößen entsprechen; also innerhalb der Integrationsgrenzen liegen. Die drei Ungleichungen

$$(3a) \quad x' \geq 0, \quad \xi \geq 0, \quad x + x' - \xi \geq 0$$

definieren uns also ebenfalls die Integrationsgrenzen des Integrales der Formel (3) unzweideutig. Es empfiehlt sich diese Methode der Grenzbestimmung dadurch, daß sie die Rechnung oft bedeutend abkürzt. Eine dritte Methode der Grenzenbestimmung ist die geometrische. Man trägt die Integrationsvariablen auf rechtwinkligen Koordinatenachsen auf und bestimmt die Fläche, über welche zu integrieren ist. Tragen wir in unserem Falle auf der Abszissenachse OX' die Variable x' , auf der Ordinatenachse $O\xi$ die Variable ξ auf, so erhalten wir die Fläche, über welche zu integrieren ist, indem wir $OA = x$ machen, und die Gerade AB ins Unendliche und unter 45° gegen die Koordinatenachsen geneigt ziehen.

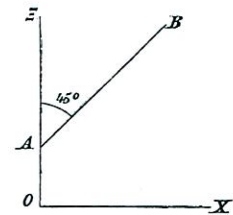


Fig. 1.

Das unendliche Trapez $X'OAB$ ist dann die Fläche, über welche die Integration zu erstrecken ist. Die letztere Art, die Grenzen darzustellen, zeichnet sich namentlich durch ihre große Anschaulichkeit aus.

und $x + dx$ liegt. Durch jeden dieser Zusammenstöße verliert ein Molekül diese lebendige Kraft, folglich wird durch jeden dieser Zusammenstöße die Zahl der Moleküle, deren lebendige Kraft zwischen x und $x + dx$ liegt, um eins vermindert.¹⁾ Im ganzen geschehen während der Zeit τ in der Volumeinheit $f dn$ solcher Zusammenstöße. Im ganzen wird also jene Zahl um $f dn$ vermindert. Die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit, deren lebendige Kraft zur Zeit t zwischen x und $x + dx$ lag, ist aber, wie wir wissen, $f(x, t) dx$; während der Zeit τ wird sie infolge der eben betrachteten Zusammenstöße um $f dn$ vermindert, wir müssen also $f dn$ von $f(x, t) dx$ abziehen. Wir haben bis jetzt bloß die Zusammenstöße berücksichtigt, durch welche ein Molekül eine lebendige Kraft, die zwischen x und $x + dx$ liegt, verliert, durch welche also $f(x, t) dx$ vermindert wird. Wir müssen jetzt noch jene betrachten, durch welche ein Molekül eine solche lebendige Kraft gewinnt, durch welche also $f(x, t) dx$ vermehrt wird. Bezeichnen wir die Zahl dieser letzteren Zusammenstöße mit $f dv$, so muß also $f dv$ zu $f(x, t) dx$ addiert werden; in der Summe

$$(4) \quad f(x, t) dx - f dn + f dv$$

ist das erste Glied die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit, deren lebendige Kraft zur Zeit t zwischen x und $x + dx$ lag; davon ist subtrahiert die Zahl der Moleküle, welche während der Zeit τ diese lebendige Kraft verlieren, addiert die Zahl der Moleküle, welche während der Zeit τ diese lebendige Kraft gewinnen. Das Resultat ist offenbar die Zahl der Moleküle, welche zur Zeit $t + \tau$ diese lebendige Kraft haben, also $f(x, t + \tau) dx$. Wir erhalten somit:

$$(5) \quad f(x, t + \tau) dx = f(x, t) dx - f dn + f dv.$$

¹⁾ Ausgenommen sind hiervon jene Zusammenstöße, bei denen auch nach dem Stoße die lebendige Kraft eines oder gar beider Moleküle zwischen x und $x + dx$ liegt. Man sieht jedoch leicht, daß die Zahl dieser Zusammenstöße, sowie auch derjenigen, vor denen die lebendige Kraft beider Moleküle zwischen x und $x + dx$ liegt, durch welche also gleichzeitig zwei Moleküle diese lebendige Kraft verlieren, unendlich klein höherer Ordnung ist, also vernachlässigt werden darf. Die ersteren Zusammenstöße, welche wir jetzt unberechtigter Weise subtrahieren, sind übrigens zudem auch in $f dv$ enthalten, und werden daher ohnedies später wieder hinzuaddiert.

Es muß noch $f dv$ bestimmt werden. $f dv$ ist die Zahl der Zusammenstöße in der Volumeinheit während der Zeit τ , nach denen die lebendige Kraft eines Moleküls zwischen x und $x + dx$ liegt. Wir müssen also jetzt für die lebendige Kraft vor dem Stoße eine andere Bezeichnung wählen. Sei also etwa dv die Zahl der Zusammenstöße, welche in der Volumeinheit während der Zeit τ so geschehen, daß vor denselben die lebendige Kraft des einen Moleküls zwischen u und $u + du$, die des anderen zwischen v und $v + dv$ liegt, nach dem Stoße aber die des einen Moleküls zwischen x und $x + dx$ liegt. Die lebendige Kraft des anderen Moleküls nach dem Stoße ist natürlich hierdurch wieder bestimmt. dv ist also die Zahl der Zusammenstöße, welche, entsprechend dem früher mit (A) bezeichneten Schema, durch folgendes Schema charakterisiert sind:

$$(B) \quad \left\{ \begin{array}{ll} & \begin{array}{cc} a & b \end{array} \\ \text{vor dem Stoße} & \dots u, u + du \quad v, v + dv \\ \text{nach „ „} & \dots x, x + dx \end{array} \right.$$

Man sieht sogleich, daß sich die jetzt betrachteten Zusammenstöße von den früher betrachteten, durch das Schema (A) dargestellten bloß darin unterscheiden, daß jetzt die lebendigen Kräfte vor und nach dem Zusammenstoße durch andere Buchstaben ausgedrückt sind. Die Anzahl dv der jetzt betrachteten Zusammenstöße kann also aus der Zahl dn der früher betrachteten durch bloße Buchstabenvertauschung gefunden werden. Und zwar muß, wie man leicht (am besten durch Vergleichung der beiden Schemata) sieht, jetzt

$$(C) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{ebenso} \\ u \text{ statt } x, \quad v \text{ statt } x', \quad x \text{ statt } \xi \\ du \text{ statt } dx, \quad dv \text{ statt } dx', \quad dx \text{ statt } d\xi \end{array} \right.$$

gesetzt werden. Die Anzahl der früher betrachteten Zusammenstöße hieß dn und war durch die Gleichung (2) gegeben. Nehmen wir darin die Buchstabentauschung (C) vor, so erhalten wir dv . Es ist also

$$dv = \tau \cdot f(u, t) du f(v, t) dv dx \cdot \psi(u, v, x).$$

Hier wollen wir wieder x konstant lassen; bezüglich u und v aber über alle möglichen Werte dieser Größen integrieren. Das Resultat

$$\tau dx \int f f(u, t) f(v, t) \psi(u, v, x) du dv$$

ist die Zahl der Zusammenstöße in der Volumeneinheit während der Zeit τ , nach denen die lebendige Kraft eines Moleküls zwischen x und $x + dx$ liegt (denn nach allen anderen Variablen wurde über alle möglichen Werte integriert), also die Zahl der Zusammenstöße, durch welche ein Molekül eine lebendige Kraft gewinnt, die zwischen x und $x + dx$ liegt; genau jene Zahl, welche wir schon früher mit $\int f dv$ bezeichneten.¹⁾ Tun wir dies wieder, so erhalten wir also:

$$(6) \quad \int f dv = \tau dx \int f f(u, t) f(v, t) \psi(u, v, x) du dv.$$

Es entsteht noch die Frage nach den Grenzen des Doppelintegrals.²⁾ Wenn $u > x$ ist, so kann v alle möglichen Werte

¹⁾ Man könnte glauben, daß wir hier die Zusammenstöße vergessen haben, nach denen die lebendige Kraft des zweiten der stoßenden Moleküle zwischen x und $x + dx$ liegt. Sei für einen solchen Stoß $u = u_1$, $v = v_1$. Da wir bezüglich u und v über alle möglichen Werte integriert haben, so haben wir auch den Stoß, für welchen $u = v_1$, $v = u_1$ ist, und nach dem Stoße die lebendige Kraft des ersten Moleküls zwischen x und $x + dx$ liegt, in das Integral aufgenommen; dies ist aber genau der Fall, den wir eben vergessen zu haben fürchteten. Denn welches wir als das erste, welches als das zweite Molekül auffassen, ist gleichgültig. Alle diese Zusammenstöße sind also in unserem Integrale schon mit berücksichtigt, nur tritt dabei u an die Stelle von v und umgekehrt. Wollte man noch ein zweites Integral beifügen, das die Stöße enthält, nach denen die lebendige Kraft des zweiten Moleküls zwischen x und $x + dx$ liegt, so müßte dafür im Doppelintegrale jede Ambe aus Werten von u und v ohne Permutation genommen, also nach v von Null (resp. $x - u$) bis u , nach u von Null bis Unendlich integriert werden. Nur jene Fälle, wo die lebendige Kraft beider Moleküle nach dem Stoße zwischen x und $x + dx$ liegt, haben wir nicht, wie es sein sollte, doppelt gezählt, was aber kein Fehler ist, da jene Zahl unendlich klein höherer Ordnung ist.

²⁾ Bestimmen wir die Grenzen nach der in der Anmerkung S. 325 angedeuteten Methode, so erhalten wir zur Grenzbestimmung die Ungleichungen:

$$u \geq 0, v \geq 0, u + v - x \geq 0.$$

Führen wir jetzt beliebige neue Variablen p, q ein, so ist bekanntlich

$$dp dq = \Sigma \pm \frac{dp}{du} \cdot \frac{dq}{dv} du dv.$$

Im speziellen Falle, daß wir $p = u + v - x$, $q = u$ setzen, ist die Funktionaldeterminante gleich eins (sie ist natürlich positiv zu nehmen); ferner wird in diesem Falle

$$v = p + x - q.$$

von Null bis Unendlich durchlaufen; ist aber $u < x$, so kann v nicht kleiner als $x - u$ werden, weil sonst $u + v - x$, was ja die lebendige Kraft des zweiten Moleküls nach dem Stoße ist, negativ würde. Wenn also $u < x$ ist, so durchläuft v alle Werte von $x - u$ bis Unendlich. Es muß also schon das Integral nach u in zwei zerlegt werden. Eines von Null bis x , das andere von x bis Unendlich. Im ersten ist bezüglich v von $x - u$ bis Unendlich, im zweiten von Null bis Unendlich zu integrieren. Die Formel (6) geht also nach richtiger Grenzbestimmung über in folgende:

$$(7) \quad \left\{ \begin{aligned} \int f dv &= \tau dx \int_0^x \int_{x-u}^{\infty} f(u, t) f(v, t) \psi(u, v, x) du dv \\ &+ \tau dx \int_x^{\infty} \int_0^{\infty} f(u, t) f(v, t) \psi(u, v, x) du dv. \end{aligned} \right.$$

Wir wollen jetzt statt v die neue Variable

$$(8) \quad w = u + v - x$$

einführen, so daß also $v = x + w - u$ ist. Da bei der Integration nach v sowohl u als auch x als konstant zu betrachten sind,

Es geht daher die Gleichung (6) über in

$$\int f dv = \tau dx \int f f(q, t) \cdot f(p + x - q, t) \cdot \psi(q, p + x - q, x) dp dq.$$

Und die Ungleichungen, welche die Grenzen bestimmen, gehen in folgende über:

$$q \geq 0, p + x - q \geq 0, p \geq 0.$$

Nun können wir im Integrale die Variablen bezeichnen, wie wir wollen, wenn wir nur dieselbe Bezeichnungsveränderung auch in den Ungleichungen vornehmen. Verwechseln wir die Buchstaben p, q mit x', ξ , so erhalten wir also

$$\int f dv = \tau dx \int f f(\xi, t) f(x + x' - \xi, t) \psi(\xi, x + x' - \xi, x) dx' d\xi.$$

Und die Grenzen sind bestimmt durch

$$x' \geq 0, \xi \geq 0, x + x' - \xi \geq 0;$$

also wieder durch die Ungleichungen (3a), die auch die Grenzen in der Formel (3) bestimmten. Wenn wir also zum Schlusse den Integralzeichen die Grenzen wieder anhängen, so stimmt die letzte Formel mit der Formel (11) des Textes, welche wir also hier auf einem kürzeren Wege gewonnen haben.

so folgt aus der Formel (8) $dw = dv$. Es ist also nach richtiger Grenzbestimmung der Integration bezüglich w

$$(9) \left\{ \begin{aligned} \int dv &= \tau dx \int_0^x \int_0^\infty f(u, t) f(x+w-u, t) \psi(u, x+w-u, x) du dw \\ &+ \tau dx \int_{x-u-x}^\infty \int_0^\infty f(u, t) f(x+w-u, t) \psi(u, x+w-x, x) du dv. \end{aligned} \right.$$

Da diese Integrale eine einfache Summierung einer Anzahl von Stößen darstellen, so können wir die Integrationsordnung ohne weiteres umkehren. Dadurch geht das erste Doppelintegrale der Formel (9) über in folgendes:

$$(10) \int_0^x \int_0^\infty f(u, t) f(x+w-u, t) \psi(u, x+w-u, x) dw du.$$

Bei dem zweiten ist die Bestimmung der neuen Integrationsgrenzen nicht ganz so einfach. Wir wollen dieselben durch geometrische Betrachtungen gewinnen. Wir tragen auf der Abszissenachse OU die Werte von u , auf der Ordinatenachse OW die von w auf. x ist bei der Integration konstant. Machen wir $OA = x$ und ziehen durch A die beiden unbegrenzten Geraden AB parallel OW , und AC unter 45° gegen die Koordinatenachsen geneigt. In dem

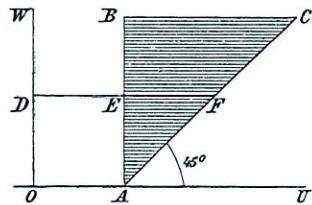


Fig. 2.

zweiten Doppelintegrale der Formel (9) war nach u von x bis ins Unendliche, also vom Punkte A an bis ins Unendliche bezüglich w von $u - x$ bis Unendlich, also von der Geraden AC angefangen bis ins Unendliche zu integrieren. Die gesamte Integration war also über das unbegrenzte Dreieck zu erstrecken, welches in der Figur schraffiert ist. Und nun ist es leicht, die Grenzen zu bestimmen, wenn zuerst nach u , dann nach w integriert wird. Für ein gegebenes w , also z. B. $w = OD$ ist bezüglich u von DE bis DF , also von x bis $x+w$ zu integrieren. Bezüglich w geht dann die Integration von Null bis Unendlich. Das zweite Doppelintegral der Formel (9) verwandelt sich also in

$$\int_0^\infty \int_x^{x+w} f(u, t) f(x+w-u, t) \psi(u, x+w-u, x) dw du.$$

Es vereinigt sich, wie man sieht, mit dem ersten in Formel (10) gegebenen, zu einem einzigen Doppelintegrale. (Das erste stellt nebenbei bemerkt die Integration über das unbegrenzte Rechteck $WOAB$ unserer Figur dar.) Die Wiedervereinigung beider Doppelintegrale liefert:

$$\int dv = \tau dx \int_0^\infty \int_0^{x+x'} f(u, t) f(x+w-u, t) \psi(u, x+w-u, x) dw du.$$

Um diesen Ausdruck gleichförmiger mit dem durch Formel (3) gegebenen Ausdrücke für $f dn$ zu machen, will ich statt w den Buchstaben x' , statt u den Buchstaben ξ schreiben. Bekanntlich kann man ja in einem bestimmten Integrale die Variablen, nach denen zu integrieren ist, bezeichnen wie man will, wenn nur die Grenzen dieselben bleiben. Dadurch ergibt sich

$$(11) \int dv = \tau dx \int_0^\infty \int_0^{x+x'} f(\xi, t) f(x+x'-\xi, t) \psi(\xi, x+x'-\xi, x) dx' d\xi.$$

Bevor wir die beiden für $f dn$ und $f dv$ gefundenen Werte in die Gleichung (5) substituieren, wollen wir jene Gleichung noch etwas transformieren. Entwickeln wir ihre linke Seite nach dem Taylorschen Lehrsatz, so ergibt sich

$$f(x, t) dx + \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} \tau dx + A\tau^2 dx = f(x, t) dx - \int dn + \int dv,$$

wobei A irgend eine endliche Größe ist, und daraus

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = \frac{f dv}{\tau dx} - \frac{f dn}{\tau dx} - A\tau,$$

also nach Substitution der Werte (3) und (11) für $f dn$ und $f dv$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} &= \int_0^\infty \int_0^{x+x'} f(\xi, t) f(x+x'-\xi, t) \psi(\xi, x+x'-\xi, x) dx' d\xi \\ &- \int_0^\infty \int_0^{x+x'} f(x, t) f(x', t) \psi(x, x', \xi) dx' d\xi - A\tau. \end{aligned}$$

Da alles bis auf $A\tau$ endlich ist, kann dasselbe vernachlässigt werden. Ferner können die beiden Integrale in eins

zusammengefaßt werden, da ja Integrationsvariablen und Grenzen in beiden dieselben sind. Dadurch ergibt sich:

$$(12) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} &= \int_0^{\infty} \int_0^{x+x'} [f(\xi, t) f(x+x'-\xi, t) \psi(\xi, x+x'-\xi, x) \\ &\quad - f(x, t) f(x', t) \psi(x, x', \xi)] dx' d\xi. \end{aligned} \right.$$

Dies ist die gesuchte partielle Differentialgleichung, welche das Gesetz der Veränderung der Funktion f bestimmt. Sie bedarf jedoch noch einer Transformation, zu welcher wir die beiden durch folgende für beliebige x , x' und ξ gültige Gleichungen ausgedrückten Eigenschaften der Funktion ψ brauchen werden:

$$(13) \quad \psi(x, x', \xi) = \psi(x', x, x+x'-\xi),$$

$$(14) \quad \sqrt{x x'} \psi(x, x', \xi) = \sqrt{\xi(x+x'-\xi)} \psi(\xi, x+x'-\xi, x),$$

wobei selbstverständlich alle Wurzeln mit dem positiven Zeichen zu nehmen sind; die ψ sind auch wesentlich positive Größen. Die erste dieser beiden Gleichungen läßt sich leicht beweisen. Sei dn' die Zahl der Zusammenstöße, welche in der Volumeneinheit während der schon früher mit τ bezeichneten sehr kleinen Zeit so geschehen, daß vor denselben die lebendige Kraft des ersten Moleküls zwischen x' und $x'+dx'$, die des zweiten zwischen x und $x+dx$, und nach demselben die des ersten Moleküls zwischen $x+x'-\xi-d\xi$ und $x+x'-\xi$ liegt, also der Stöße, welche durch das Schema

$$(D) \quad \left\{ \begin{array}{ccc} & a & b \\ \text{vor dem Stoße} \dots & x', x'+dx' & x, x+dx \\ \text{nach „ „ „ „} & \dots x+x'-\xi-d\xi, x+x'-\xi & \end{array} \right.$$

charakterisiert sind. Dann kann dn' wieder durch bloße Buchstabenvertauschung aus der früher mit dn bezeichneten Größe gefunden werden. Und zwar zeigt die Vergleichung der Schemata (D) und (A), daß man

$$\begin{aligned} x' \text{ statt } x, \quad x \text{ statt } x', \quad x+x'-\xi-d\xi \text{ statt } \xi, \\ dx' \text{ statt } dx, \quad dx \text{ statt } dx' \end{aligned}$$

schreiben muß. $d\xi$ bleibt. Nimmt man diese Vertauschungen in der Gleichung (2) vor, so ergibt sich:

$$(15) \quad dn' = \tau f(x', t) dx' \cdot f(x, t) dx \cdot d\xi \psi(x', x, x+x'-\xi-d\xi).$$

Wenn aber die lebendige Kraft des einen Moleküls nach dem Stoße zwischen $x+x'-\xi-d\xi$ und $x+x'-\xi$ liegt, so liegt die des anderen genau zwischen ξ und $\xi+d\xi$. Statt des Schemas (D) könnten wir unsere Zusammenstöße also auch durch folgendes

$$\begin{array}{ccc} & a & b \\ \text{vor dem Stoße} \dots & x', x'+dx' & x, x+dx \\ \text{nach „ „ „ „} & \dots x+x'-\xi-d\xi, x+x'-\xi & \xi, \xi+d\xi \end{array}$$

charakterisieren. Und jetzt sieht man, daß es ganz dieselben Zusammenstöße, wie die durch das Schema (A) charakterisierten sind. Denn, welches Molekül ich als das erste, welches als das zweite bezeichne (welches in die Rubrik a , welches in die Rubrik b eintrage) ist offenbar gleichgültig. Da jene beiden Gattungen von Zusammenstößen gar nicht verschieden sind, so muß also auch ihre Anzahl gleich, folglich $dn = dn'$ sein. Setzen wir die beiden Werte (2) und (15) wirklich gleich und streichen die beiden gemeinsamen Faktoren, so ergibt sich

$$\psi(x, x', \xi) = \psi(x', x, x+x'-\xi-d\xi).$$

Hier kann das Differential $d\xi$ neben dem Endlichen weggelassen werden, da ja ψ unmöglich diskontinuierlich sein kann, und wir erhalten somit die Gleichung (13). Schwieriger ist der Beweis der Gleichung (14). Der Beweis dieser Gleichung wurde zuerst, freilich in etwas anderer Form, von Maxwell geliefert; dieselbe wurde dann von mir bedeutend verallgemeinert, wobei sie sich als spezieller Fall des Jacobischen Prinzips des letzten Multiplikators erwies; ich glaube, mich daher mit dem Beweise dieser Gleichung hier nicht aufhalten zu sollen, dieselbe vielmehr als etwas Bekanntes voraussetzen zu können. Ich bemerke nur noch, daß bei ihrem Beweise vorausgesetzt wird, daß die zwischen zwei materiellen Punkten wirksame Kraft Funktion ihrer Entfernung ist, nach der Richtung ihrer Verbindungslinie wirkt, und Wirkung und Gegenwirkung gleich sind. Diese Voraussetzungen sind also zur Gültigkeit der folgenden Rechnungen notwendig. Mit Rücksicht auf die Gleichung (14) kann aus der eckigen Klammer der Gleichung (12) auch ψ als gemeinsamer Faktor herausgehoben werden, und es ergibt sich:

$$(16) \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} &= \int_0^{\infty} \int_0^{x+x'} \left[\frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi, t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \right] \\ &\times \sqrt{x x'} \psi(x, x', \xi) dx' d\xi. \end{aligned} \right.$$

Dies ist die Fundamentalgleichung für die Veränderung der Funktion $f(x, t)$. Ich bemerke nochmal, daß die Wurzeln alle positiv zu nehmen sind, sowie auch ψ und die f wesentlich positive Größen sind. Setzen wir für einen Augenblick

$$(16a) \quad f(x, t) = C\sqrt{x} e^{-hx},$$

wobei C und h Konstanten sind, so daß also

$$f(x', t) = C\sqrt{x'} e^{-hx'}, \quad f(\xi, t) = C\sqrt{\xi} e^{-h\xi},$$

$$f(x+x'-\xi, t) = C\sqrt{x+x'-\xi} e^{-h(x+x'-\xi)}$$

wird, so verschwindet der Ausdruck in der eckigen Klammer der Gleichung (16); es wird also $\partial f(x, t)/\partial t = 0$. Dies ist nichts anderes, als der Beweis Maxwells übertragen in unsere gegenwärtige Bezeichnungsweise. Ist die Zustandsverteilung zu irgend einer Zeit durch die Formel (16a) bestimmt, so ist $\partial f(x, t)/\partial t = 0$, d. h. dieselbe verändert sich im Verlaufe der Zeit nicht weiter. Dies und nichts anderes ist von Maxwell bewiesen worden. Wir wollen aber jetzt das Problem viel allgemeiner auffassen. Wir wollen annehmen, die Verteilung der lebendigen Kraft sei zu Anfang der Zeit eine ganz beliebige gewesen, und wollen uns fragen, wie verändert sich dieselbe im Verlaufe der Zeit. Ihre Veränderung ist bestimmt durch die partielle Differentialgleichung (16). Es kann diese partielle Differentialgleichung, wie wir später sehen werden, in ein System gewöhnlicher Differentialgleichung verwandelt werden, wenn man an die Stelle des Doppelintegrals eine Summe sehr vieler Glieder setzt. Es ist ja ein solches Doppelintegral bekanntlich nichts anderes, als eine abgekürzte Bezeichnung für eine Summe unendlich vieler Glieder. An dem Systeme gewöhnlicher Differentialgleichungen werden dann alle Rechnungsoperationen viel anschaulicher. Ich will jedoch absichtlich diese Vertauschung der Summation mit einer Integration vorerst nicht vornehmen, damit es nicht scheine, als sei dieselbe zum Beweise unserer Sätze notwendig. Dieser Beweis

kann geführt werden ganz ohne daß man die Symbolik der Integralrechnung verläßt. Nur zur Veranschaulichung derselben werden wir zum Schlusse die Summenformeln benutzen. Wir wollen zunächst den Beweis eines Satzes liefern, welcher die Grundlage unserer ganzen gegenwärtigen Untersuchung bildet, des Satzes nämlich, daß die Größe

$$(17) \quad E = \int_0^{\infty} f(x, t) \left\{ \log \left[\frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \right] - 1 \right\} dx$$

niemals zunehmen kann, wenn die in dem bestimmten Integrale vorkommende Funktion $f(x, t)$ der partiellen Differentialgleichung (16) genügt. Auf der rechten Seite der Formel (17) ist bezüglich x von Null bis Unendlich zu integrieren. Es fällt also x aus der Größe E ganz heraus. E ist nur eine Funktion von t . Da t in den Grenzen des Integrals nicht vorkommt, so erhalten wir den Differentialquotienten dE/dt , indem wir die Größe unter dem Integralzeichen partiell nach t differenzieren, x dabei konstant lassend. Diese Differentiation, welche ungemein leicht auszuführen ist, liefert

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^{\infty} \log \left[\frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \right] \frac{\partial f(x, t)}{\partial t} dx.$$

Wir nehmen an, daß $f(x, t)$ die Gleichung (16) befriedigt. Substituieren wir aus dieser Gleichung den Wert für $\partial f(x, t)/\partial t$, so ergibt sich

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^{\infty} \log \left[\frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \right] dx \int_0^{\infty} \int_0^{x+x'} \left[\frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi, t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \right] \\ \times \sqrt{x x'} \psi(x, x', \xi) dx' d\xi.$$

Da bei der Integration nach x' und ξ die Größe x als konstant zu betrachten ist, so können wir den Logarithmus auch unter die beiden folgenden Integralzeichen setzen und schreiben

$$(18) \left\{ \begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{x+x'} \log \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \cdot \left[\frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi, t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \right] \\ &\times \sqrt{x x'} \psi(x, x', \xi) dx dx' d\xi. \end{aligned} \right.$$

Die wahre Bedeutung der Transformationen, welche wir jetzt mit diesem Ausdrucke vornehmen werden, wird freilich erst in ein helles Licht treten, wenn wir die Integrale durch Summenformeln ersetzen werden. Es wird sich da zeigen, daß alle folgenden Transformationen des Integrals wie natürlich nichts anderes als Veränderungen der Summationsordnung sind; es wird dann auch klar werden, warum gerade diese Änderungen der Summationsordnung notwendig sind. Jetzt aber will ich hierauf nicht näher eingehen, sondern so rasch als möglich zum Beweise des Satzes zu gelangen suchen, daß in der Tat E nicht zunehmen kann. Wir können in der Formel (18) zuerst nach x' und dann nach x integrieren¹⁾; dadurch erhalten wir:

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \log \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \left[\frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi, t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \right] \times \sqrt{xx'} \psi(x, x', \xi) dx' dx d\xi,$$

oder wenn wir für $\psi(x, x', \xi)$ seinen Wert aus der Gleichung (13) substituieren,

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \log \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \left[\frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi, t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \right] \times \sqrt{xx'} \psi(x', x, x+x'-\xi) dx' dx d\xi.$$

¹⁾ Daß die Vertauschung der Integrationsordnung unbedingt gestattet ist, folgt schon daraus, daß wir die Gleichungen (20), (22) und (23) genau in derselben Weise wie die Gleichung (18) direkt hätten ableiten können; wir schlugen den Weg der Transformation bloß ein, um die Schlüsse, durch welche wir die Gleichung (18) erhielten, nicht viermal wiederholen zu müssen. Auch dadurch, daß die früher angewandte Differentiation unter dem Integralzeichen unerlaubt wird, indem der Integrand diskontinuierlich wird, erleidet der im Texte geführte Beweis keine Störung, wie man nachweisen kann, indem man aus dem gesamten Raume, über den in den Formeln (18), (20), (22) und (23) die Integrationen zu erstrecken sind, gleichzeitig um alle Stellen, für welche eine der Größen s , s' , σ oder σ' Null oder unendlich wird, sehr dünne flächenartig ausgedehnte Streifen ausschließt. Von der Gesamtheit der auf diese Art aus $4(dE/dt)$ ausgeschlossenen Glieder läßt sich dann mittels der ergänzten Taylorsche Reihe beweisen, daß ihre Summe nicht positiv sein kann, wenn keine dieser Größen unendlich nahe unendlich viele Diskontinuitätsstellen hat.

Wir lassen jetzt die Variablen x' und x unverändert; aber statt ξ führen wir die neue Variable $\xi' = x + x' - \xi$ ein, so daß also $\xi = x + x' - \xi'$, $d\xi = -d\xi'$ wird. Dann ergibt sich

$$\frac{dE}{dt} = - \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^0 \log \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \left[\frac{f(x+x'-\xi', t)}{\sqrt{x+x'-\xi'}} \frac{f(\xi', t)}{\sqrt{\xi'}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \right] \times \sqrt{xx'} \psi(x', x, \xi') dx' dx d\xi',$$

oder, wenn man Zeichen und Grenzen des ersten Integrals umkehrt:

$$(19) \left\{ \frac{dE}{dt} = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \log \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \left[\frac{f(\xi', t)}{\sqrt{\xi'}} \frac{f(x+x'-\xi', t)}{\sqrt{x+x'-\xi'}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \right] \times \sqrt{xx'} \psi(x', x, \xi') dx' dx d\xi' \right.$$

Dieses dreifache Integral ist jetzt ganz so gebaut, wie das der Formel (18); nur sind die Variablen, nach denen integriert werden soll, anders bezeichnet. Allein das ist nur ein scheinbarer Unterschied. Die Integrationsvariablen eines bestimmten Integrals kann man ja bezeichnen wie man will, solange nur die Grenzen dieselben bleiben. Wir können daher auch in der Formel (19) statt ξ' wieder ξ schreiben, und auch die Buchstaben x und x' miteinander vertauschen. Dadurch ergibt sich

$$(20) \left\{ \frac{dE}{dt} = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \log \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \left[\frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi, t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \right] \times \sqrt{xx'} \psi(x, x', \xi) dx dx' d\xi \right.$$

Über die Identität der beiden Integrale (19) und (20) kann kein Zweifel bestehen, da sie sich bloß durch die Buchstaben unterscheiden, mit denen die Integrationsvariablen bezeichnet sind. Einen dritten Ausdruck für dE/dt erhalten wir in folgender Weise. Wir substituieren in der Formel (18) statt $\sqrt{xx'} \psi(x, x', \xi)$ seinen Wert aus der Gleichung (14). Dadurch erhalten wir zunächst:

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \log \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \left[\frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi, t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \right] \times \sqrt{\xi(x+x'-\xi)} \psi(\xi, x+x'-\xi, x) dx dx' d\xi.$$

Wir wollen jetzt für x' eine neue Variable einführen. Da müssen wir uns die Integration nach x' zuerst, also vor der nach ξ ausgeführten denken. Wir brauchen da bloß das Doppelintegral

$$\int_0^\infty \int_0^{x+x'} \log \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \left[\frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi, t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \right] \times \sqrt{\xi(x+x'-\xi)} \psi(\xi, x+x'-\xi, x) dx' d\xi$$

zu transformieren. Dasselbe braucht dann nur noch mit dx multipliziert und nach x von Null bis Unendlich integriert zu werden, um dE/dt zu erhalten. In einem solchen Doppelintegrale haben wir bereits früher die Integrationsordnung umgekehrt. Durch ganz dieselben Betrachtungen, wie damals, ergibt sich, daß es in eine Summe zweier Integrale zerfällt, nämlich:

$$\int_0^x \int_0^\infty \log \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \left[\frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi, t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \right] \times \sqrt{\xi(x+x'-\xi)} \psi(\xi, x+x'-\xi, x) d\xi dx'$$

$$+ \int_x^\infty \int_{\xi-x}^\infty \log \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \left[\frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi, t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \right] \times \sqrt{\xi(x+x'-\xi)} \psi(\xi, x+x'-\xi, x) d\xi dx'.$$

Führen wir jetzt in diese beiden Integrale für x' die Variable $\xi' = x + x' - \xi$ ein, so erhalten wir nach richtiger Grenzenbestimmung:

$$\int_0^x \int_{x-\xi}^\infty \log \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \left[\frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(\xi', t)}{\sqrt{\xi'}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(\xi + \xi' - x, t)}{\sqrt{\xi + \xi' - x}} \right] \times \sqrt{\xi\xi'} \psi(\xi, \xi', x) d\xi d\xi'$$

$$+ \int_x^\infty \int_0^\infty \log \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \left[\frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(\xi', t)}{\sqrt{\xi'}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(\xi + \xi' - x, t)}{\sqrt{\xi + \xi' - x}} \right] \times \sqrt{\xi\xi'} \psi(\xi, \xi', x) d\xi d\xi'.$$

Diese beiden bestimmten Integrale sind noch bezüglich x von Null bis Unendlich zu integrieren, so daß man also erhält:

$$(21) \left\{ \begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= \int_0^\infty \int_0^x \int_{x-\xi}^\infty \log \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \left[\frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(\xi', t)}{\sqrt{\xi'}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(\xi + \xi' - x, t)}{\sqrt{\xi + \xi' - x}} \right] \\ &\quad \times \sqrt{\xi\xi'} \psi(\xi, \xi', x) dx d\xi d\xi' \\ &+ \int_0^\infty \int_x^\infty \int_0^\infty \log \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \left[\frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(\xi', t)}{\sqrt{\xi'}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(\xi + \xi' - x, t)}{\sqrt{\xi + \xi' - x}} \right] \\ &\quad \times \sqrt{\xi\xi'} \psi(\xi, \xi', x) dx d\xi d\xi'. \end{aligned} \right.$$

Hier müssen wir jetzt die Integrationsordnung so verändern, daß zuerst nach x , dann nach ξ' , zuletzt nach ξ integriert wird.¹⁾ Da ist es behufs der Grenzenbestimmung wohl am

¹⁾ Alle im Text geführten etwas weitläufigen Grenzenbestimmungen vereinfachen sich außerordentlich, wenn man die Grenzen nach der bereits in der Anmerkung S. 325 gegebenen Weise definiert. Dann sieht die Formel (18) so aus:

$$(18a) \left\{ \begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= \int \int \int \log \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \left[\frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi, t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \right] \\ &\quad \times \sqrt{x x'} \psi(x, x', \xi) dx dx' d\xi. \end{aligned} \right.$$

Zu integrieren ist über alle Werte, welche folgenden Ungleichungen genügen:

$$(18b) \quad x \geq 0, \quad x' \geq 0, \quad \xi \geq 0, \quad x + x' - \xi \geq 0.$$

Die beiden Formeln (18a) und (18b) besagen jetzt ganz dasselbe, wie früher das eine bestimmte Integral (18), und ich bemerke noch, daß jetzt die Integrationsordnung ganz willkürlich ist, ja es ist nicht einmal notwendig, daß überhaupt zuerst nach der einen, dann der anderen Variablen integriert wird, wenn nur über alle Werte integriert wird, die den Ungleichungen (18b) genügen. Führen wir nun irgendwelche neuen Variablen u, v, w ein, so ist bekanntlich

$$du dv dw = \Sigma \pm \frac{du}{dx} \cdot \frac{dv}{dy} \cdot \frac{dw}{dz} \cdot dx dy dz.$$

Wollen wir nun die Formel (20) des Textes erhalten, so brauchen wir nur zu setzen

$$u = x', \quad v = x, \quad w = x + x' - \xi.$$

Dann wird die Funktionaldeterminante gleich eins, und es ist klar, daß sie mit positivem Zeichen zu nehmen ist, wenn wir immer von den kleineren zu den größeren Werten der Variablen integrieren, also die Differentiale positiv betrachten. Es ist also

$$du dv dw = dx dx' d\xi$$

besten, sich den Integrationsraum geometrisch zu versinnlichen. Da das Integral ein dreifaches ist, so müssen wir hierzu den

und die Gleichung (18a) geht über in

$$\frac{dE}{dt} = \iiint \log \frac{f(v, t)}{\sqrt{v}} \cdot \left[\frac{f(u+v-w, t) f(w, t)}{\sqrt{u+v-w} \sqrt{w}} - \frac{f(v, t) f(u, t)}{\sqrt{v} \sqrt{u}} \right] \times \sqrt{uv} \psi(v, u, u+v-w) du dv dw.$$

Die Ungleichungen (18b) aber, welche die Grenzen bestimmen, verwandeln sich in

$$v \geq 0, u \geq 0, u+v-w \geq 0, w \geq 0.$$

Nun können wir wieder die Buchstaben u, v, w mit x, x' und ξ vertauschen (an der Bezeichnung der Integrationsvariablen liegt ja nichts) und erhalten für das Integral

$$\frac{dE}{dt} = \iiint \log \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \cdot \left[\frac{f(x+x'-\xi, t) f(\xi, t)}{\sqrt{x+x'-\xi} \sqrt{\xi}} - \frac{f(x, t) f(x', t)}{\sqrt{x} \sqrt{x'}} \right] \times \sqrt{xx'} \psi(x', x, x+x'-\xi) dx dx' d\xi$$

und für die Ungleichungen, die die Grenzen bestimmen

$$(20b) \quad x \geq 0, x' \geq 0, \xi \geq 0, x+x'-\xi \geq 0.$$

Ersetzen wir jetzt schließlich $\psi(x', x, x+x'-\xi)$ nach Gleichung (13) durch $\psi(x, x', \xi)$, so erhalten wir

$$(20a) \quad \left\{ \frac{dE}{dt} = \iiint \log \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \cdot \left[\frac{f(\xi, t) f(x+x'-\xi, t)}{\sqrt{\xi} \sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x, t) f(x', t)}{\sqrt{x} \sqrt{x'}} \right] \times \sqrt{xx'} \psi(x, x', \xi) dx dx' d\xi. \right.$$

Die Ungleichungen (20b) sind identisch mit den Gleichungen (18a). Vereinigen wir daher die beiden Formeln (20a) und (20b) in eine einzige, indem wir uns wieder zuerst nach ξ , dann nach x' , zuletzt nach x integriert denken und die Integrationsgrenzen jedesmal den Integralzeichen beisetzen, so erhalten wir die gewünschte Formel (20) des Textes.

Wollen wir die Formel (22) des Textes gewinnen, so setzen wir

$$u = \xi, v = x + x' - \xi, w = x.$$

Die Determinante ist wieder eins, daher

$$du dv dw = dx dx' d\xi.$$

Ferner ist

$$x' = u + v - w.$$

Die Gleichung (18a) lautet also nach Einführung dieser Variablen

$$\frac{dE}{dt} = \iiint \log \frac{f(w, t)}{\sqrt{w}} \cdot \left[\frac{f(u, t) f(v, t)}{\sqrt{u} \sqrt{v}} - \frac{f(w, t) f(u+v-w, t)}{\sqrt{w} \sqrt{u+v-w}} \right] \times \sqrt{w(u+v-w)} \psi(w, u+v-w, u) du dv dw$$

Raum zu Hilfe nehmen. Ziehen wir uns drei rechtwinklige Koordinatenachsen $OX, O\xi, O\xi'$ im Raume, und tragen auf

denselben die Werte von x, ξ, ξ' auf. Ferner ziehen wir in der Ebene $XO\xi$ die Gerade OA , welche mit OX und $O\xi$ Winkel von 45° macht und ebenso in der Ebene $\xi O\xi'$ die Gerade OB . Betrachten wir jetzt das erste in der Formel (21) erscheinende dreifache Integral. In demselben ist bezüglich ξ'

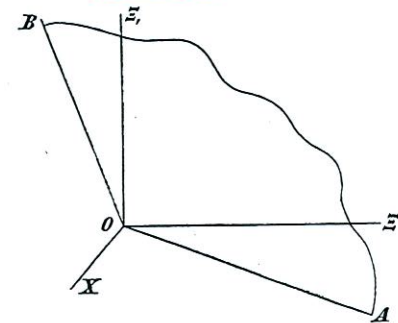


Fig. 1.

von $x - \xi$ bis Unendlich, also von einem Punkte der Ebene AOB bis ins Unendliche hinauf zu integrieren; bezüglich ξ ist von Null bis x , also von Null bis zu einem Punkte der

und die Ungleichungen (18b) lauten

$$w \geq 0, u+v-w \geq 0, u \geq 0, v \geq 0.$$

Vertauschen wir jetzt, ganz wie früher die Buchstaben u, v, w mit x, x', ξ , so erhalten wir:

$$(22a) \quad \left\{ \frac{dE}{dt} = \iiint \log \frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \cdot \left[\frac{f(x, t) f(x', t)}{\sqrt{x} \sqrt{x'}} - \frac{f(\xi, t) f(x+x'-\xi, t)}{\sqrt{\xi} \sqrt{x+x'-\xi}} \right] \times \sqrt{\xi(x+x'-\xi)} \psi(\xi, x+x'-\xi, x) dx dx' d\xi \right.$$

$$(22b) \quad x \geq 0, x' \geq 0, x+x'-\xi \geq 0, \xi \geq 0.$$

Man sieht sofort, daß wir in der Gleichung (22a) wieder bloß von der Formel (14) Gebrauch zu machen und die Grenzen wirklich anzuschreiben brauchen, um die Formel (22) des Textes zu erhalten. Man sieht also, daß, wenn man von der Methode der Grenzenbestimmung durch Ungleichungen Gebrauch macht, die Transformationen fast ohne alle Rechnung gemacht werden können, welche in Texte weitläufige Rechnungen erfordern. Wenn ich trotzdem im Texte von der weitläufigeren Methode Gebrauch machte, so geschah es bloß, weil diese Art der Grenzenbestimmung durch Ungleichungen eine etwas ungewöhnlichere ist. Ich bemerke hier noch, daß für E auch folgender Ausdruck gesetzt werden kann:

$$(17a) \quad E_1 = \int_0^\infty f(x, t) \log \left[\frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \right] dx.$$

Geraden OA zu integrieren. Der Integrationsraum des ersten Integrals ist also der ganze Teil des Raumes, welcher vertikal über AOB steht (wofern man sich die Achse $O\xi'$ vertikal denkt). Ebenso findet man, daß der Integrationsraum des zweiten Integrals der Formel (21) jener Teil des Raumes ist, der vertikal über dem Dreiecke $AO\xi$ steht. (Jenes Dreieck von O gegen A und gegen ξ zu ins Unendliche erstreckt gedacht.) Beide Integrale zusammen repräsentieren uns also eine Integration, die über die körperliche Ecke zu erstrecken ist, die von den vier Figuren AOB , $AO\xi$, $BO\xi'$ und $\xi O\xi'$ begrenzt wird. Und nun ist es leicht, die Grenzen zu bestimmen, wenn zuerst nach x integriert wird. Bei konstantem ξ und ξ' bleiben wir in jener körperlichen Ecke, wenn x von Null bis $\xi + \xi'$ wächst. Null und $\xi + \xi'$ sind also die Integrationsgrenzen für x . Bezüglich ξ und ξ' aber geht die Integration von Null bis Unendlich. Bei dieser neuen Anordnung der Integrationsordnung vereinigen sich also wieder beide Integrale in eines und man hat

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{\xi+\xi'} \log \frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} \cdot \left[\frac{f(\xi,t) f(\xi',t)}{\sqrt{\xi} \sqrt{\xi'}} - \frac{f(x,t) f(\xi + \xi' - x,t)}{\sqrt{x} \sqrt{\xi + \xi' - x}} \right] \times \sqrt{\xi \xi'} \psi(\xi, \xi', x) d\xi d\xi' dx.$$

In diesem bestimmten Integrale ist es wieder gleichgültig, mit welchen Buchstaben wir die Variablen, nach denen zu integrieren ist, bezeichnen. Wir können daher die beiden Variablen ξ und ξ' auch mit den lateinischen Buchstaben x und x' bezeichnen, die Variable x aber mit dem Buchstaben ξ . Tun

Dieser Ausdruck ist nämlich bloß um

$$\int_0^\infty f(x,t) dx,$$

also um die Gesamtzahl der Moleküle in der Volumeinheit größer, als der im Texte für E gegebene. Und da diese Gesamtzahl konstant ist, so unterscheidet er sich nur durch eine Konstante davon, kann also wie der im Texte gegebene nicht zunehmen. Eine andere Transformationsmethode der Integrale besteht darin, daß man der Funktion $\psi(x, x', \xi)$ den Wert Null beilegt, so oft $x + x' - \xi < 0$ ist, und dann alle Integrationen von Null bis Unendlich erstreckt.

wir dies und setzen noch vor das ganze Integral das negative Zeichen, während wir gleichzeitig die Zeichen in der eckigen Klammer umkehren, so ergibt sich

$$(22) \left\{ \frac{dE}{dt} = - \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \log \frac{f(\xi,t)}{\sqrt{\xi}} \cdot \left[\frac{f(\xi,t) f(x+x'-\xi,t)}{\sqrt{\xi} \sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x,t) f(x',t)}{\sqrt{x} \sqrt{x'}} \right] \times \sqrt{xx'} \psi(x, x', \xi) dx dx' d\xi. \right.$$

Wenden wir auf diese Formel wieder ganz dieselbe Transformation an, durch welche wir aus der Gleichung (18) die Gleichung (20) erhielten, so gewinnen wir noch einen vierten Ausdruck für dE/dt . Ich glaube, diese Transformation hier nicht wirklich ausführen zu sollen; man übersieht leicht, daß ihr Resultat folgendes ist:

$$(23) \left\{ \frac{dE}{dt} = - \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \log \frac{f(x+x'-\xi,t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} \cdot \left[\frac{f(\xi,t) f(x+x'-\xi,t)}{\sqrt{\xi} \sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x,t) f(x',t)}{\sqrt{x} \sqrt{x'}} \right] \sqrt{xx'} \psi(x, x', \xi) dx dx' d\xi. \right.$$

Ich will jetzt die vier Ausdrücke, die wir für dE/dt erhielten, noch einmal übersichtlich zusammenstellen, wobei ich mich aber folgender Abkürzungen bediene. Ich setze:

$$\frac{f(x,t)}{\sqrt{x}} = s, \quad \frac{f(x',t)}{\sqrt{x'}} = s', \quad \frac{f(\xi,t)}{\sqrt{\xi}} = \sigma, \quad \frac{f(x+x'-\xi,t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} = \sigma',$$

$$\sqrt{xx'} \psi(x, x', \xi) = r.$$

Dadurch gehen die vier Gleichungen (18), (20), (22) und (23) über in

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \log s \cdot (\sigma \sigma' - s s') r dx dx' d\xi$$

$$\frac{dE}{dt} = \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \log s' \cdot (\sigma \sigma' - s s') r dx dx' d\xi$$

$$\frac{dE}{dt} = - \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \log \sigma \cdot (\sigma \sigma' - s s') r dx dx' d\xi$$

$$\frac{dE}{dt} = - \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \log \sigma' \cdot (\sigma \sigma' - s s') r dx dx' d\xi.$$

Wir erhalten auch dE/dt , wenn wir alle die vier Ausdrücke addieren und die Summe durch 4 dividieren. Da rechts lauter bestimmte Integrale mit denselben Integrationsvariablen und denselben Grenzen stehen, so können wir die Integralzeichen vor die Summen schreiben und brauchen bloß die Größen unter den Integralzeichen zu addieren. Heben wir da noch den gemeinsamen Faktor heraus, so erhalten wir

$$\frac{dE}{dt} = \frac{1}{4} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} (\log s + \log s' - \log \sigma - \log \sigma') (\sigma \sigma' - s s') r dx dx' d\xi,$$

oder nach Zusammenziehen der Summe der Logarithmen in den Logarithmus eines Produkts.

$$(24) \quad \frac{dE}{dt} = \frac{1}{4} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \log \left(\frac{s s'}{\sigma \sigma'} \right) \cdot (\sigma \sigma' - s s') r dx dx' d\xi.$$

Wenn nun nicht für alle Wertekombinationen der in den s und σ enthaltenen Variablen

$$(25) \quad s s' = \sigma \sigma'$$

ist, so muß für einige entweder $s s' > \sigma \sigma'$ oder $s s' < \sigma \sigma'$ sein. Im ersten Falle ist $\log(s s' / \sigma \sigma')$ positiv, $\sigma \sigma' - s s'$ aber negativ, im zweiten umgekehrt; in beiden Fällen ist daher das Produkt

$$\log \left(\frac{s s'}{\sigma \sigma'} \right) \cdot (\sigma \sigma' - s s')$$

negativ. Nun ist aber die Größe r wesentlich positiv, da ψ immer positiv ist, und auch die Quadratwurzeln mit positivem Zeichen zu nehmen sind. Es ist also die Größe unter dem Integralzeichen, folglich auch das ganze Integral notwendig negativ. Es muß also E notwendig abnehmen. Nur wenn allgemein die Gleichung (25) gilt, kann E konstant bleiben. Da nun, wie wir später sehen werden, E auch nicht negativ unendlich werden kann, so muß es sich mit wachsender Zeit immer mehr einem Minimum nähern, für welches $dE/dt = 0$ wird, daher die

Gleichung (25) besteht. Diese Gleichung lautet, wenn wir für s, s', σ und σ' wieder ihre Werte substituieren:

$$\frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \cdot \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} = \frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \cdot \frac{f(x+x'-\xi, t)}{\sqrt{x+x'-\xi}}.$$

Damit diese Gleichung für alle Werte der Variablen x, x' und ξ bestehe, muß, wie sich leicht zeigen läßt,

$$f(x, t) = C \sqrt{x} e^{-hx}$$

sein. Es ist somit streng bewiesen, daß, wie immer die Verteilung der lebendigen Kraft zu Anfang der Zeit gewesen sein mag, sie sich nach Verlauf einer sehr langen Zeit immer notwendig der von Maxwell gefundenen nähern muß. Das bisher Vorgenommene ist nun allerdings nichts weiter als ein mathematischer Kunstgriff, um einen Satz streng zu beweisen, dessen exakter Beweis bisher nicht gelungen ist. Es gewinnt aber sehr an Bedeutung durch seine Anwendbarkeit auf die Theorie mehratomiger Gasmoleküle. Dort läßt sich wieder von einer gewissen Größe E beweisen, daß dieselbe infolge der Molekularbewegung nur abnehmen oder im Grenzfall konstant bleiben kann. Es läßt sich also der Beweis liefern, daß bei der Atombewegung von Systemen beliebig vieler materieller Punkte immer eine gewisse Größe existiert, welche infolge jener Atombewegung nicht zunehmen kann, und diese Größe stimmt bis auf einen konstanten Faktor genau mit der von mir in der Abhandlung „Analyt. Beweis der 2. Haupts. usw.“, Sitzungsber. d. Wiener Akad. Bd. 63,¹⁾ für das bekannte Integral $\int (dQ/T)$ gefundenen Größe überein. Es ist also hiermit ein analytischer Beweis des zweiten Hauptsatzes auf einem ganz anderen Wege angebahnt, als derselbe bisher versucht wurde. Bisher suchte man nämlich immer zu beweisen, daß $\int (dQ/T) = 0$ ist für den umkehrbaren Kreisprozeß, womit noch immer nicht analytisch bewiesen ist, daß es für den nicht umkehrbaren Kreisprozeß, der doch allein in der Natur vorkommt, immer negativ ist, während der umkehrbare Kreisprozeß bloß ein Ideal ist, dem man sich mehr oder weniger nähern, es aber nicht vollkommen erreichen kann. Hier dagegen gelangen wir direkt zum Satze, daß $\int (dQ/T)$ im allgemeinen negativ

¹⁾ Nr. 20 dieses Bandes.

und nur für den Grenzfall gleich Null ist, der natürlich der umkehrbare Kreisprozeß ist (weil für ihn nicht, wenn man ihn in dem einen und anderen Sinne durchläuft, $\int (dQ/T)$ immer negativ sein kann).

II. Ersetzung der Integrale durch Summen.

Ich will mich hier nicht länger mit Betrachtung der Beziehung der Größe E zum Integrale $\int (dQ/T)$ aufhalten, sondern jetzt zeigen, wie alles bisher Vorgetragene viel klarer und anschaulicher wird, wenn wir die partielle Differentialgleichung (16) in ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen verwandeln. Es geschieht dies, indem wir das in jener partiellen Differentialgleichung erscheinende Doppelintegral durch eine Summe ersetzen nach der bekannten Formel

$$\int_0^{\infty} f(x, t) dx = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \epsilon [f(\epsilon, t) + f(2\epsilon, t) + f(3\epsilon, t) + \dots + f(p\epsilon, t)]$$

für $\lim_{\epsilon \rightarrow 0} p\epsilon = \infty$.

Wir wollen beide Integrale der Formel (16) durch eine derartige Summe ersetzen, und zuerst ϵ und p endlich annehmen. Dann verwandelt sich die Gleichung (16) in eine Differentialgleichung mit folgenden Unbekannten:

$$f(\epsilon, t), f(2\epsilon, t), \dots, f(p\epsilon, t).$$

Jede dieser Unbekannten ist nur mehr Funktion der Zeit. Die Zahl der Unbekannten ist p . Allein die Gleichung (16) muß für jedes x gelten. Setzen wir darin der Reihe nach

$$x = \epsilon, x = 2\epsilon, \dots, x = p\epsilon,$$

so erhalten wir im ganzen p Differentialgleichungen zwischen unseren p Unbekannten; und da die Unbekannten nur Funktionen der Zeit sind, so sind die Differentialgleichungen keine partiellen. Dieses System von p gewöhnlichen Differentialgleichungen zwischen p Unbekannten lösen wir zuerst auf und untersuchen dann, welcher Grenze sich die Lösung nähert, wenn ϵ unendlich klein, $p\epsilon$ unendlich groß wird. Jene Grenze ist dann die Lösung der partiellen Differentialgleichung. Die Substitution der Summenformel in die partielle Differential-

gleichung hat gar keine Schwierigkeit. Dieselbe verwandelt sich dann in das Gleichungssystem (34) auf Seite 352. Auf dieser Seite werden wir dann auch die übrigen jetzt nur skizzierten Rechnungsoperationen ausführen. Zuvor will ich aber noch zeigen, wie man unser Problem modifizieren muß, um direkt statt auf die partielle Differentialgleichung auf jenes System von p gewöhnlichen Differentialgleichungen zu kommen. Die Methode, deren wir uns hierbei bedienen werden, ist keineswegs neu. Die Integrale sind bekanntlich nichts anderes als symbolische Bezeichnungen für Summen unendlich vieler, unendlich kleiner Glieder. Die symbolische Bezeichnung der Integralrechnung zeichnet sich nur durch eine solche Kürze aus, daß es in den meisten Fällen nur zu unnützen Weitschweifigkeiten führen würde, wenn man die Integrale erst als Summen von p Gliedern hinschriebe und dann p immer größer werden ließe. Trotzdem aber gibt es Fälle, in denen die letztere Methode wegen der Allgemeinheit, die sie erzielt, namentlich aber wegen der größeren Anschaulichkeit, in der sie die verschiedenen Lösungen eines Problems erscheinen läßt, nicht ganz zu verschmähen ist. Ich erinnere da an die elegante Auflösung des Problems der Saitenschwingungen durch Lagrange in den *Miscellanea taurinensia*, wo derselbe zuerst die Schwingungen eines Systems von n miteinander verbundenen Kugeln behandelt, und dann zu den Saitenschwingungen gelangt, indem er n immer größer, die Masse jeder Kugel immer kleiner werden läßt. In ähnlicher Weise wurde auch das Problem der Diffusion und Wärmeleitung (durch Stefan, Sitzungsber. d. Wiener Akad. Bd. 47 u. Beez) gelöst. Noch eine hübsche Anwendung dieser Methode auf die Differentialgleichung

$$\frac{d^2 w}{dr ds} = a \left(\frac{dw}{dr} + \frac{dw}{ds} \right)$$

deutet Riemann in den Ber. d. Götting. Ges. d. Wiss. Bd. 8 an. Diese Methode scheint mir nun auch in unserem Falle, wenn man sich einmal an einige Abstraktionen gewöhnt hat, die Deutlichkeit sehr zu fördern. Wir wollen an die Stelle der kontinuierlichen Variablen x eine Reihe diskreter Werte $\epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, \dots, p\epsilon$ setzen. Wir müssen daher annehmen, daß unsere Moleküle nicht imstande sind, eine kontinuierliche

Reihe lebendiger Kräfte anzunehmen, sondern bloß solche, welche Vielfache einer gewissen Größe ε sind. Im übrigen wollen wir ganz dasselbe Problem wie früher behandeln. In einem Raume R haben wir sehr viele Gasmoleküle. Aber jedes derselben soll nur fähig sein, folgende lebendige Kräfte anzunehmen:

$$(26) \quad \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon, 4\varepsilon \dots p\varepsilon$$

Kein Molekül soll eine dazwischen liegende noch größere lebendige Kraft annehmen. Wenn zwei Moleküle zusammenstoßen, so sollen sie ihre lebendige Kraft in gar mannigfaltiger Weise verändern. Aber immer soll nach dem Stoße die lebendige Kraft jedes Moleküls wieder ein Vielfaches von ε sein. Ich brauche wohl nicht zu bemerken, daß wir es da für den Augenblick nicht mit einem reellen physikalischen Probleme zu tun haben. Es dürfte schwer sein, eine Vorrichtung zu ersinnen, welche den Zusammenstoß zweier Körper so reguliert, daß nach demselben die lebendige Kraft eines jeden immer ein Vielfaches von ε ist. Darum handelt es sich hier auch gar nicht. Jedenfalls steht es uns frei, die mathematischen Konsequenzen dieser Annahme zu prüfen, welche nichts weiter als ein Hilfsmittel sein soll, um uns die Berechnung des physikalischen Vorganges zu erleichtern. Denn zum Schlusse werden wir ja ε unendlich klein, $p\varepsilon$ unendlich groß setzen, wodurch sofort die unter (26) gegebene Reihe lebendiger Kräfte in eine kontinuierliche, unsere mathematische Fiktion also in das früher behandelte physikalische Problem übergeht. Wir nehmen nun an, zur Zeit t befinden sich w_1 Moleküle mit der lebendigen Kraft ε , w_2 Moleküle mit der lebendigen Kraft $2\varepsilon \dots w_p$ mit der lebendigen Kraft $p\varepsilon$ in der Volumeinheit. Wir nehmen wieder an, schon zur Zeit t sei die Verteilung der lebendigen Kraft eine gleichförmige gewesen (die mit w bezeichneten Größen seien also unabhängig davon, wo wir den Raum vom Volumen eins konstruieren) und für die Geschwindigkeitsrichtung sei jede Richtung im Raume gleich wahrscheinlich gewesen. Im Verlaufe der Zeit werden aus der Volumeinheit Moleküle von einer gewissen lebendigen Kraft, z. B. $k\varepsilon$ austreten; allein da die Verteilung der lebendigen Kraft eine gleichförmige ist, so werden durchschnittlich ebenso viele wieder aus der Umgebung eintreten. Und da es

sich hier nur um Durchschnittswerte handelt, so werden sich die mit w bezeichneten Anzahlen also nur durch die Zusammenstöße verändern. Wollen wir daher die Differentialgleichungen für die Veränderungen der w aufstellen, so müssen wir die Zusammenstöße einer näheren Betrachtung unterziehen. Bezeichnen wir mit $N_{\kappa\lambda}^{kl}$ die Zahl der Zusammenstöße, welche in der Volumeinheit während der sehr kleinen Zeit τ so geschehen, daß vor denselben die lebendige Kraft des ersten der stoßenden Moleküle $k\varepsilon$, die des zweiten $l\varepsilon$, nach dem Stoße aber die des ersten $\kappa\varepsilon$, des zweiten $\lambda\varepsilon$ ist. Die vier Größen k, l, κ, λ sind ganze positive Zahlen $\geq p$; denn Zusammenstöße, bei denen die Größen k, l, κ, λ andere Werte hätten, finden, wie wir wissen, nicht statt. Außerdem besteht zwischen denselben die Gleichung

$$(27) \quad k + l = \kappa + \lambda,$$

da die Summe der lebendigen Kraft beider Moleküle vor dem Stoße gleich der Summe der lebendigen Kraft beider Moleküle nach dem Stoße sein muß. Da wir es gegenwärtig nicht mit einem reellen physikalischen Probleme zu tun haben, so können wir diese Anzahl $N_{\kappa\lambda}^{kl}$ natürlich auch nicht wirklich bestimmen; wir können über dieselbe vielmehr jede beliebige Voraussetzung machen und die daraus folgenden Konsequenzen prüfen. Wollen wir aber, daß unser Problem für unendlich kleine ε in das früher behandelte übergeht, so müssen wir voraussetzen, daß $N_{\kappa\lambda}^{kl}$ vollkommen analog bestimmt sei, wie früher die Anzahl der Zusammenstöße bestimmt war. Wir nehmen also an, die Zahl $N_{\kappa\lambda}^{kl}$ sei wieder erstens proportional der Zeit τ , zweitens proportional der Anzahl der Moleküle mit der lebendigen Kraft $k\varepsilon$ in der Volumeinheit, also proportional w_k , drittens proportional der Zahl w_l . Das Produkt dieser drei Größen sei noch zu multiplizieren mit einem gewissen Proportionalitätsfaktor, der noch von den vier die Natur des Zusammenstoßes bestimmenden Größen k, l, κ, λ , aber nicht von der Zeit abhängen kann, und mit $A_{\kappa\lambda}^{kl}$ bezeichnet werden mag. Fassen wir alles dieses zusammen, so haben wir also:

$$(28) \quad N_{\kappa\lambda}^{kl} = \tau \cdot w_k \cdot w_l \cdot A_{\kappa\lambda}^{kl}.$$

Jetzt ist die Zahl der Zusammenstöße ganz analog wie früher in Formel (2) bestimmt. Die Größe A tritt an die Stelle

der früher mit ψ bezeichneten. Wollen wir die Analogie vollständig machen, so müssen wir der Größe A auch noch dieselben Eigenschaften beilegen, welche die Größe ψ hatte. ψ erfüllte die Gleichung

$$(29) \quad \sqrt{x x'} \psi(x, x', \xi) = \sqrt{\xi(x + x' - \xi)} \psi(\xi, x + x' - \xi, x).$$

In unserem Falle sind die lebendigen Kräfte vor dem Stoße $h\varepsilon$, $l\varepsilon$, die nach demselben $\kappa\varepsilon$, $\lambda\varepsilon$; in unserem Falle ist also

$$x = h\varepsilon, \quad x' = l\varepsilon, \quad \xi = \kappa\varepsilon, \quad x + x' - \xi = \lambda\varepsilon.$$

Der Größe $\psi(x, x', \xi)$ entspricht $A_{\kappa\lambda}^{kl}$, und man sieht leicht, daß der Größe $\psi(\xi, x + x' - \xi, x)$ die Größe $A_{kl}^{\kappa\lambda}$ entspricht. Die Gleichung (29) geht also in unserem Falle über in

$$(30) \quad \sqrt{h l} \cdot A_{\kappa\lambda}^{kl} = \sqrt{\kappa \lambda} \cdot A_{kl}^{\kappa\lambda}.$$

Nun ist die Analogie eine vollständige, und wir brauchen nur ε unendlich klein, $p\varepsilon$ unendlich groß zu setzen, um aus der Lösung dieses Problems die des früher behandelten physikalischen zu erhalten. Die Formeln werden etwas einfacher, wenn wir $\sqrt{h l} A_{\kappa\lambda}^{kl}$, was ja wieder eine von den vier Zahlen h, l, κ, λ abhängige Konstante ist, mit $B_{\kappa\lambda}^{kl}$ bezeichnen. Dann geht die Gleichung (30) über in

$$(31) \quad B_{\kappa\lambda}^{kl} = B_{kl}^{\kappa\lambda}$$

und die Gleichung (28) verwandelt sich in

$$(32) \quad N_{\kappa\lambda}^{kl} = \tau \cdot \frac{w_k w_l}{\sqrt{h l}} \cdot B_{\kappa\lambda}^{kl}.$$

Die Quadratwurzeln sind natürlich positiv zu nehmen, da $N_{\kappa\lambda}^{kl}$ wie die w wesentlich positive Zahlen sind, und wir die B auch immer positiv wählen wollen. Nach diesen Vorbereitungen fragen wir uns, welche Veränderung die Größe w_1 während der Zeit τ erfährt. w_1 ist die Zahl der Moleküle mit der lebendigen Kraft ε in der Volumeinheit. Wir wissen, daß sich diese Zahl nur infolge der Zusammenstöße verändert. So oft nämlich zwei Moleküle so zusammenstoßen, daß vor dem Stoße eines derselben die lebendige Kraft ε hat, während nach demselben keines mehr die lebendige Kraft ε hat, wird diese Zahl um eins vermindert. Umgekehrt, so oft zwei Moleküle so zusammenstoßen, daß vor dem Stoße keines, nach dem Stoße

aber eines die lebendige Kraft ε hat, wird jene Zahl um eins vermehrt. Ziehen wir also die erstere Zahl von w_1 ab, und addieren die letztere hinzu, so erhalten wir die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit, welche zur Zeit $t + \tau$ die lebendige Kraft ε haben, und welche wir mit w_1' bezeichnen wollen. Es handelt sich also jetzt um die Zahl der Zusammenstöße, vor denen eines der stoßenden Moleküle die lebendige Kraft ε hatte. Wenn auch das andere die lebendige Kraft ε hatte, so müssen nach dem Stoße wieder beide die lebendige Kraft ε haben, da die Summe der lebendigen Kraft beider nach dem Stoße wieder 2ε sein muß und keine anderen lebendigen Kräfte als die in der Reihe (26) verzeichneten vorkommen können. Hatte vor dem Stoße ein Molekül die lebendige Kraft ε , das andere 2ε , so muß aus demselben Grunde auch nach dem Stoße eines die lebendige Kraft ε , das andere 2ε haben. Durch alle diese Zusammenstöße ändert sich also die Zahl der Moleküle mit der lebendigen Kraft ε nicht. Anders aber ist die Sache, wenn vor dem Stoße ein Molekül die lebendige Kraft ε , das andere 3ε hatte; dann können nach dem Stoße beide die lebendige Kraft 2ε haben. Durch jeden dieser Zusammenstöße wird die Zahl der Moleküle mit der lebendigen Kraft ε , also w_1 , um eins vermindert. Im ganzen geschehen N_{22}^{13} solcher Zusammenstöße in der Volumeinheit während der Zeit τ ; durch alle diese Zusammenstöße zusammen nimmt also w_1 um N_{22}^{13} ab. Es ist also N_{22}^{13} von w_1 zu subtrahieren. Ebenso sind N_{23}^{14} , N_{32}^{14} , N_{24}^{15} , \dots , $N_{p-1,2}^{1p}$ von w_1 zu subtrahieren. Dagegen sind die Zahlen N_{13}^{22} , N_{14}^{23} , \dots , $N_{1,p}^{p-1,2}$ dazu zu addieren, weil durch jeden dieser Zusammenstöße die Zahl der Moleküle mit der lebendigen Kraft ε um eins vermehrt wird. Es ergibt sich somit:

$$(33) \quad \begin{cases} w_1' = w_1 - N_{22}^{13} - N_{23}^{14} - N_{32}^{14} - N_{24}^{15} - \dots \\ \quad + N_{13}^{22} + N_{14}^{23} + N_{14}^{32} + N_{15}^{24} + \dots \end{cases}$$

Das Gesetz, welches hier herrscht, ist leicht zu übersehen. Zu subtrahieren sind alle N , welche oben den Index 1 haben, zu addieren alle, welche unten den Index 1 haben. Diejenigen, welche diesen Index sowohl oben als auch unten haben, sind zu addieren und subtrahieren, können also ganz weggelassen werden. (Früher, im Integral, haben wir diese sich tilgenden

Glieder bequemlichkeitshalber nicht fortgehoben.) Dabei ist noch zu beachten, daß die vier Indizes der N die Gleichung (27) erfüllen müssen, und daß zwei N , welche durch gleichzeitige Verwechslung der oberen und unteren Indizes auseinander hervorgehen (z. B. N_{23}^{14} und N_{32}^{41}) ganz identischen Zusammenstößen entsprechen, daher nur einmal addiert (respektive subtrahiert) werden dürfen. Entwickeln wir w_1' nach dem Taylor'schen Lehrsatz, so ergibt sich

$$w_1' = w_1 + \tau \frac{dw_1}{dt}.$$

Substituieren wir dies, sowie die durch die Gleichung (32) gegebenen Werte N in die Gleichung (33), so ergibt sich, nachdem mit τ geteilt wurde

$$\begin{aligned} \frac{dw_1}{dt} = & -B_{22}^{13} \frac{w_1 w_3}{\sqrt{1} \sqrt{3}} - B_{23}^{14} \frac{w_1 w_4}{\sqrt{1} \sqrt{4}} - B_{32}^{14} \frac{w_1 w_4}{\sqrt{1} \sqrt{4}} - B_{24}^{15} \frac{w_1 w_5}{\sqrt{1} \sqrt{5}} - \dots \\ & + B_{13}^{22} \frac{w_2^2}{2} + B_{14}^{23} \frac{w_2 w_3}{\sqrt{2} \sqrt{3}} + B_{14}^{32} \frac{w_2 w_3}{\sqrt{2} \sqrt{3}} + B_{15}^{24} \frac{w_2 w_4}{\sqrt{2} \sqrt{4}} + \dots, \end{aligned}$$

welche Gleichung unter Berücksichtigung der Gleichung (32) auch so geschrieben werden kann:

$$\begin{aligned} \frac{dw_1}{dt} = & B_{22}^{13} \left(\frac{w_2^2}{2} - \frac{w_1 w_3}{\sqrt{1} \sqrt{3}} \right) \\ & + (B_{23}^{14} + B_{32}^{14}) \left(\frac{w_2 w_3}{\sqrt{2} \sqrt{3}} - \frac{w_1 w_4}{\sqrt{1} \sqrt{4}} \right) + \dots \end{aligned}$$

Ebenso findet man

$$(34) \left\{ \begin{aligned} \frac{dw_2}{dt} = & 2 B_{22}^{13} \left(\frac{w_1 w_3}{\sqrt{1} \sqrt{3}} - \frac{w_2^2}{2} \right) \\ & + (B_{23}^{14} + B_{32}^{14}) \left(\frac{w_1 w_4}{\sqrt{1} \sqrt{4}} - \frac{w_2 w_3}{\sqrt{2} \sqrt{3}} \right) + \dots \\ & \vdots \\ \frac{dw_p}{dt} = & (B_{2,p-1}^{1,p} + B_{p-1,2}^{1,p}) \left(\frac{w_{p-1} w_3}{\sqrt{p-1} \sqrt{2}} - \frac{w_1 w_p}{\sqrt{1} \sqrt{p}} \right) \\ & + (B_{3,p-2}^{1,p} + B_{p-2,3}^{1,p}) \left(\frac{w_3 w_{p-2}}{\sqrt{3} \sqrt{p-2}} - \frac{w_1 w_p}{\sqrt{1} \sqrt{p}} \right) + \dots \end{aligned} \right.$$

Es bedarf höchstens noch einer Erläuterung, warum das Glied

$$B_{22}^{13} \frac{w_1 w_3}{\sqrt{1} \sqrt{3}}$$

im Ausdrucke für dw_2/dt den Faktor 2 hat. Dieses Glied rührt von jenen Zusammenstößen her, für welche vor dem Stoße ein Molekül die lebendige Kraft ε , das andere 3ε , nach dem Stoße beide die lebendige Kraft 2ε haben; durch jeden dieser Stöße wird die Zahl der Moleküle mit der lebendigen Kraft 2ε nicht um eins, sondern um zwei vermehrt, weil ja durch jeden dieser Stöße gleichzeitig zwei Moleküle die lebendige Kraft 2ε gewinnen. Daher müssen alle diese Stöße doppelt gezählt werden. Ebenso zählen im Ausdrucke für dw_3/dt die Glieder

$$B_{33}^{15} \frac{w_1 w_5}{\sqrt{5}}$$

und

$$B_{33}^{24} \frac{w_2 w_4}{\sqrt{2} \sqrt{4}}$$

usw. doppelt. Es wäre leicht, das Gleichungssystem (34) durch Summenformeln darzustellen; ich glaube aber, daß dadurch für die Deutlichkeit nichts Wesentliches gewonnen würde; das Bildungsgesetz ist ja nach dem Auseinandergesetzten klar. Man sieht auch, daß dies genau das Gleichungssystem ist, in welches die eine partielle Differentialgleichung (18) übergeht, wenn man sie nach der früher auseinandergesetzten Lagrange'schen Methode durch ein System von p gewöhnlichen Differentialgleichungen ersetzt und $f(k\varepsilon, t)$ mit w_k bezeichnet. Um die Gleichungen (34) etwas zu vereinfachen, setzen wir

$$w_k = \sqrt{k} \cdot u_k.$$

Dieselben verwandeln sich dann in

$$(35) \left\{ \begin{aligned} \frac{du_1}{dt} = & B_{22}^{13} (u_2^2 - u_1 u_3) + (B_{23}^{14} + B_{32}^{14}) (u_2 u_3 - u_1 u_4) + \dots \\ \sqrt{2} \frac{du_2}{dt} = & 2 B_{22}^{13} (u_1 u_3 - u_2^2) + (B_{23}^{14} + B_{32}^{14}) (u_1 u_4 - u_2 u_3) + \dots \\ & \vdots \\ \sqrt{p} \frac{du_p}{dt} = & (B_{2,p-1}^{1,p} + B_{p-1,2}^{1,p}) (u_2 u_{p-1} - u_1 u_p) + \dots \end{aligned} \right.$$

Aus diesen Gleichungen läßt sich wieder beweisen, daß

$$E = u_1 \log u_1 + \sqrt{2} u_2 \log u_2 + \dots + \sqrt{p} u_p \log u_p$$

beständig abnehmen muß, solange nicht $u_2^2 - u_1 u_3, u_2 u_3 - u_1 u_4, \dots$, kurz alle in den Gleichungen (35) mit den Koeffizienten B multiplizierten Ausdrücke verschwinden. Die Gleichungen (35) haben das Unbequeme, daß sie sich höchstens durch Summenformeln, nicht aber explizit vollständig hinschreiben lassen. Es wird daher ohne Zweifel die Deutlichkeit erhöhen, wenn wir, mit den einfachsten Fällen beginnend, erst allmählich zum allgemeinen Falle übergehen. Sei zunächst $p = 3$; die Moleküle seien also nur fähig, drei verschiedene lebendige Kräfte, $\epsilon, 2\epsilon$ und 3ϵ anzunehmen. Dann reduziert sich das Gleichungssystem (35) auf folgende drei Gleichungen:

$$(36) \quad \begin{cases} \frac{d u_1}{d t} = B_{22}^{13} (u_2^2 - u_1 u_3) \\ \sqrt{2} \frac{d u_2}{d t} = 2 B_{22}^{13} (u_1 u_3 - u_2^2) \\ \sqrt{3} \frac{d u_3}{d t} = B_{22}^{13} (u_2^2 - u_1 u_3) \end{cases}$$

und der Ausdruck für E geht über in

$$E = u_1 \log u_1 + \sqrt{2} u_2 \log u_2 + \sqrt{3} u_3 \log u_3.$$

Die Differentiation liefert

$$\frac{d E}{d t} = (\log u_1 + 1) \frac{d u_1}{d t} + (\log u_2 + 1) \frac{d u_2}{d t} + (\log u_3 + 1) \frac{d u_3}{d t}$$

oder nach veränderter Anordnung der Glieder

$$\begin{aligned} \frac{d E}{d t} &= \log u_1 \frac{d u_1}{d t} + \sqrt{2} \log u_2 \frac{d u_2}{d t} + \sqrt{3} \log u_3 \frac{d u_3}{d t} \\ &\quad + \frac{d u_1}{d t} + \sqrt{2} \frac{d u_2}{d t} + \sqrt{3} \frac{d u_3}{d t}. \end{aligned}$$

Die Summe der letzten drei Glieder verschwindet gemäß den Gleichungen (36) und man erhält somit $d E / d t$, indem man die erste dieser Gleichungen mit $\log u_1$, die zweite mit $\log u_2$, die dritte mit $\log u_3$ multipliziert und alle drei addiert. Führt man dies wirklich aus, so erhält man

$$\frac{d E}{d t} = B_{22}^{13} \cdot (u_2^2 - u_1 u_3) \cdot (\log u_1 + \log u_3 - 2 \log u_2)$$

oder

$$\frac{d E}{d t} = B_{22}^{13} \cdot (u_2^2 - u_1 u_3) \log \left(\frac{u_1 u_3}{u_2^2} \right).$$

Von den beiden Faktoren, welche auf der rechten Seite dieser Gleichung mit B_{22}^{13} multipliziert sind, ist für $u_2^2 > u_1 u_3$ der erste positiv, der zweite negativ, für $u_2^2 < u_1 u_3$ aber der erste negativ und der zweite positiv; ihr Produkt ist daher immer negativ, und da B_{22}^{13} wesentlich positiv ist, so ist $d E / d t$ immer negativ oder gleich Null; letzteres für $u_2^2 = u_1 u_3$. Nun läßt sich aber leicht beweisen, daß E nicht negativ unendlich werden kann. Selbstverständlich kann keine der drei Größen u_1, u_2 und u_3 negativ oder imaginär werden. Für positive u aber kann $u \log u$ bekanntlich keinen größeren negativen Wert als $-1/e$, die Größe E also keinen größeren negativen Wert als

$$-\frac{1 + \sqrt{2} + \sqrt{3}}{e}$$

annehmen, wobei e die Basis der natürlichen Logarithmen ist.

Es muß sich also E , da sein Differentialquotient nicht positiv sein kann, immer mehr einem Minimum nähern, für welches $d E / d t = 0$, also $u_2^2 = u_1 u_3$ ist. Ganz in derselben Weise kann der Beweis auch geführt werden, wenn $n > 3$ ist. Ich betrachte hier nur noch den Fall $n = 4$. In diesem Falle reduzieren sich die Gleichungen (35) auf

$$(37) \quad \begin{cases} \frac{d u_1}{d t} = B_{22}^{13} (u_2^2 - u_1 u_3) + (B_{23}^{14} + B_{32}^{14}) (u_2 u_3 - u_1 u_4), \\ \sqrt{2} \frac{d u_2}{d t} = 2 B_{22}^{13} (u_1 u_3 - u_2^2) + (B_{23}^{14} + B_{32}^{14}) (u_1 u_4 - u_2 u_3) + B_{33}^{24} (u_3^2 - u_2 u_4), \\ \sqrt{3} \frac{d u_3}{d t} = B_{22}^{13} (u_2^2 - u_1 u_3) + (B_{23}^{14} + B_{32}^{14}) (u_1 u_4 - u_2 u_3) + 2 B_{33}^{24} (u_2 u_4 - u_3^2), \\ \sqrt{4} \frac{d u_4}{d t} = (B_{23}^{14} + B_{32}^{14}) (u_2 u_3 - u_1 u_4) + B_{33}^{24} (u_3^2 - u_2 u_4). \end{cases}$$

Für E aber findet man

$$\begin{aligned} E &= u_1 \log u_1 + \sqrt{2} u_2 \log u_2 + \sqrt{3} u_3 \log u_3 + \sqrt{4} u_4 \log u_4, \\ \frac{d E}{d t} &= \log u_1 \frac{d u_1}{d t} + \sqrt{2} \log u_2 \frac{d u_2}{d t} + \sqrt{3} \log u_3 \frac{d u_3}{d t} + \sqrt{4} \log u_4 \frac{d u_4}{d t}. \end{aligned}$$

Substituiert man hier für

$$\frac{d u_1}{d t}, \quad \frac{d u_2}{d t}, \quad \frac{d u_3}{d t}, \quad \frac{d u_4}{d t}$$

ihre Werte aus den Gleichungen (37), so ergibt sich nach passender Anordnung der Glieder

$$\frac{dE}{dt} = B_{22}^{13} (u_2^2 - u_1 u_3) \log \left(\frac{u_1 u_3}{u_2^2} \right) + B_{33}^{24} (u_3^2 - u_2 u_4) \log \left(\frac{u_2 u_4}{u_3^2} \right) \\ + (B_{23}^{14} + B_{32}^{14}) (u_2 u_3 - u_1 u_4) \log \left(\frac{u_1 u_4}{u_2 u_3} \right).$$

Ich bemerke, daß die Veränderung der Anordnung der Summanden, welche hier erforderlich war, nichts anderes ist als unsere frühere weitläufige Transformation des bestimmten Integrals. Aus dem obigen Ausdrucke sieht man sofort, daß dE/dt wieder notwendig negativ ist, wenn nicht gleichzeitig

$$u_2^2 = u_1 u_3, \quad u_3^2 = u_2 u_4, \quad u_2 u_3 = u_1 u_4$$

ist, wofür man auch setzen kann

$$u_3 = \frac{u_2^2}{u_1}, \quad u_4 = \frac{u_3^2}{u_2}.$$

Ebenso findet man für den allgemeinen Fall, daß dE/dt notwendig negativ ist, daher E notwendig abnimmt, wenn nicht

$$(38) \quad u_3 = \frac{u_2^2}{u_1}, \quad u_4 = \frac{u_3^2}{u_2}, \dots$$

ist. Da nun E wieder keinen größeren negativen Wert als

$$(39) \quad - \frac{1 + \sqrt{2} + \sqrt{3} + \dots + \sqrt{p}}{\varepsilon}$$

annehmen kann, so muß es sich notwendig einem Minimum immer mehr und mehr nähern, für welches die Gleichungen (38) bestehen werden. Es nähert sich daher die Zustandsverteilung immer mehr der durch die Gleichungen (38) bestimmten. Es ist noch zu beweisen, daß die Gleichungen (38) die Zustandsverteilung eindeutig bestimmen. Addieren wir alle Gleichungen (35), so ergibt sich

$$\frac{du_1}{dt} + \sqrt{2} \frac{du_2}{dt} + \sqrt{3} \frac{du_3}{dt} + \dots + \sqrt{p} \frac{du_p}{dt} = 0,$$

daher

$$(40) \quad u_1 + \sqrt{2} u_2 + \sqrt{3} u_3 + \dots + \sqrt{p} u_p = a.$$

In ähnlicher Weise findet man

$$(41) \quad u_1 + 2\sqrt{2} u_2 + 3\sqrt{3} u_3 + \dots + p\sqrt{p} u_p = \frac{b}{\varepsilon},$$

wobei a und b Konstanten sind. Die Bedeutung dieser Gleichungen liegt auf der Hand. Es ist nämlich

$$w_1 + w_2 + w_3 + \dots = u_1 + \sqrt{2} u_2 + \sqrt{3} u_3 + \dots = a$$

die Gesamtzahl der Moleküle in der Volumeinheit, b aber ist ihre gesamte lebendige Kraft. Die Gleichungen (40) und (41) besagen uns also, daß jene beiden Größen konstant sind. Seien uns die beiden Größen a und b , also die Gesamtzahl der Moleküle in der Volumeinheit und ihre gesamte lebendige Kraft gegeben. Dann wollen wir den Quotienten $u_2/u_1 = \gamma$ setzen. Die Gleichungen (38) gehen dann über in

$$u_3 = \gamma^2 u_1, \quad u_4 = \gamma^3 u_1, \dots, \quad u_p = \gamma^{p-1} u_1.$$

Substituiert man diese Werte in die Gleichungen (40) und (41), so findet man daraus mit Leichtigkeit

$$(42) \quad \begin{cases} \left[p a - \frac{b}{\varepsilon} \right] \sqrt{p} \gamma^{p-1} + \left[(p-1) a - \frac{b}{\varepsilon} \right] \sqrt{p-1} \gamma^{p-2} + \dots \\ + \left(3 a - \frac{b}{\varepsilon} \right) \sqrt{3} \gamma^2 + \left(2 a - \frac{b}{\varepsilon} \right) \sqrt{2} \gamma + a - \frac{b}{\varepsilon} = 0. \end{cases}$$

Da alle u notwendig positiv sind, so sieht man unmittelbar, daß $(b/\varepsilon) - a$ positiv, $(b/\varepsilon) - p a$ aber negativ sein muß. Es muß daher b zwischen εa und $\varepsilon p a$ liegen. In der Gleichung (42) ist daher der Koeffizient von γ^{p-1} positiv, das von γ freie Glied aber negativ. Ihr Gleichungspolynom ist also für $\gamma = \infty$ positiv, für $\gamma = 0$ negativ; sie liefert also eine positive Wurzel für γ und sie liefert nur eine, weil die Reihe der Koeffizienten nur einen Zeichenwechsel hat. Negative oder imaginäre Werte für γ haben natürlich keinen Sinn. Aus γ aber lassen sich alle u , mithin auch die w eindeutig bestimmen. Wie immer also die Zustandsverteilung zu Anfang der Zeit gewesen sein mag, es gibt eine, und nur eine, der sie sich mit wachsender Zeit immer mehr nähert. Dieselbe hängt bloß ab von den Konstanten a und b , also der Gesamtzahl und der gesamten lebendigen Kraft der Moleküle (Dichte und Temperatur des Gases). Dieser Satz wurde zunächst nur für den Fall bewiesen, daß die Zustandsverteilung schon zu Anfang der Zeit eine gleichförmige war. Er muß also auch gelten, wenn dies nicht der Fall war, wenn die Moleküle nur so verteilt waren, daß sie sich mit wachsender Zeit immer mehr mischen, daß

also die Zustandsverteilung nach Verlauf einer sehr langen Zeit eine gleichförmige wird, und dies wird immer der Fall sein, mit Ausnahme ganz spezieller Fälle, z. B. wenn die Moleküle anfangs in einer geraden Linie angeordnet gewesen wären, und auch von den Wänden in diese Gerade zurückreflektiert würden. Da wir dies für beliebige p und ε bewiesen haben, so können wir sofort zu dem Falle übergehen, wo $1/p$ und ε unendlich klein sind.¹⁾ Wir haben zunächst:

$$w_k = \sqrt{k} u_k = u_1 \sqrt{k} \gamma^{k-1}.$$

¹⁾ Für sehr große p wird der Ausdruck (39) sehr groß von der Ordnung $p^{3/4}$. In diesem Falle ist es also notwendig, einen kleineren negativen Wert aufzusuchen, den E niemals überschreiten kann. Die hier mit E bezeichnete Größe unterscheidet sich durch eine Konstante von der früher so bezeichneten. Wollen wir die in der Anm. S. 339, Gleichung (17a) mit E_1 bezeichnete Größe erhalten, die wieder nur durch eine Konstante von den übrigen mit diesen Buchstaben bezeichneten Größen verschieden ist, so müssen wir zu unserem gegenwärtigen E noch

$$- \frac{3 \log \varepsilon}{2} (u_1 + \sqrt{2} u_2 + \dots)$$

addieren. Es ist also

$$E_1 = E - \frac{3 \log \varepsilon}{2} (u_1 + \sqrt{2} u_2 + \dots) = u_1 \log \left(\frac{u_1}{\varepsilon^{3/2}} \right) + \sqrt{2} u_2 \log \left(\frac{u_2}{\varepsilon^{3/2}} \right) + \dots$$

Es ist zunächst klar, daß E_1 eine für alle reellen positiven Werte der u reelle und kontinuierliche Funktion derselben ist. Ferner kann (wenn wir eine negative Größe als um so kleiner bezeichnen, je größer ihr Zahlenwert ist) E nicht kleiner als der Ausdruck (39), also E_1 nicht kleiner als

$$- \frac{1}{2} (1 + \sqrt{2} + \dots \sqrt{p}) - \frac{3}{2} a \log \varepsilon$$

werden. Es muß daher E_1 ein Minimum haben, wenn die u alle reellen positiven mit den Gleichungen (40) und (41) verträglichen Werte durchlaufen. Man beweist zunächst leicht, daß für dieses Minimum keines der u gleich Null sein kann, daß es also nicht an der Grenze der von den u gebildeten Mannigfaltigkeit liegen kann, und folglich nach den gewöhnlichen Regeln der Differentialrechnung gefunden wird. Addieren wir zum totalen Differential von E_1 das der beiden Gleichungen (40) und (41); ersteres mit dem unbestimmten Multiplikator λ , letzteres mit dem ebenfalls erst zu bestimmenden Multiplikator μ multipliziert, so ergibt sich

$$(\log u_1 + \lambda + \mu) d u_1 + (\log u_2 + \lambda + 2 \mu) \sqrt{2} d u_2 + \dots = 0.$$

Für unendlich kleine ε setzen wir nun wieder

$$(43) \quad \varepsilon = dx, \quad h \varepsilon = x, \quad \gamma = e^{-h \varepsilon}, \quad \frac{u_1}{\varepsilon^{3/2}} = C$$

Für das Minimum muß bekanntlich der Faktor jedes Differentials verschwinden, woraus man nach Elimination von λ und μ erhält

$$\log u_2 - \log u_1 = \log u_3 - \log u_2 = \dots$$

oder

$$u_3 = \frac{u_2^2}{u_1}, \quad u_4 = \frac{u_3^2}{u_2} \dots,$$

worin man sogleich die Gleichungen (38) wieder erkennt. Dieselben bestimmen also in der Tat den kleinsten Wert, den E_1 annehmen kann, wenn die u alle möglichen mit den Gleichungen (40) und (41) vereinbaren Werte annehmen. Da aber die u während des ganzen Vorganges in der Tat an die Gleichungen (40) und (41) gebunden sind, so ist dies der kleinste Wert, den E_1 während des ganzen Vorganges anzunehmen imstande ist. Um denselben zu berechnen, setzen wir wieder

$$u_2 = u_1 \gamma, \quad u_3 = u_1 \gamma^2 \dots$$

Wir wissen, daß wir dann aus den Gleichungen (38), (40) und (41) einen einzigen positiven Wert für γ finden, der also dem wirklichen Minimum von E_1 entsprechen muß. Dieser Minimalwert von E_1 ist also

$$E' = \frac{1}{\varepsilon} b \log \gamma + a \log \left(\frac{u_1}{\gamma \varepsilon^{3/2}} \right).$$

Einen kleineren Wert kann E_1 nicht annehmen. Und dieser Wert bleibt selbst für unendlich kleine ε und unendliche p endlich. Er geht nämlich mit Rücksicht auf die Gleichungen (43) über in

$$a \log C - b h,$$

oder weil

$$a = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{h^3}} C, \quad b = \frac{3 a}{2 h}$$

ist, so kann man hierfür schreiben

$$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{h^3}} C (\log C - \frac{3}{2}),$$

was, da die Konstanten C und h nicht unendlich sind, eine endliche Größe ist. Es kann also die mit E_1 bezeichnete Größe nicht negativ unendlich werden, dagegen könnte E_1 positiv unendlich sein. Doch läßt sich leicht zeigen, daß dann unmöglich Wärmegleichgewicht herrschen kann. Dies, sowie eine ausführliche Diskussion der Ausnahmefälle, wo

$$\lim_{\varepsilon} \frac{\varepsilon}{\tau} [f(\varepsilon, t + \tau) \log f(\varepsilon, t + \tau) + \sqrt{2} f(2 \varepsilon, t + \tau) \log f(2 \varepsilon, t + \tau) + \dots \\ - f(\varepsilon, t) \log f(\varepsilon, t) - \sqrt{2} f(2 \varepsilon, t) \log f(2 \varepsilon, t) - \dots]$$

ungleich ausfallen könnte, je nachdem ε/τ oder τ/ε verschwindet, würde mich jedoch hier zu weit führen.

und erhalten

$$w_k = C \sqrt{x} e^{-hx} dx,$$

also wieder die Maxwellsche Zustandsverteilung. Ebenso überzeugt man sich, daß die Summe, welche wir hier mit E bezeichnet haben, abgesehen von einem konstanten Addenden, in das Integral der Formel (17a) übergeht; wir erhalten also nach dieser Methode alle Resultate wieder, welche wir früher durch die Transformation der bestimmten Integrale gewannen, und sie hat den Vorteil, daß sie viel einfacher und durchsichtiger ist. Nur muß man sich dabei an die Abstraktion, daß ein Molekül nur imstande sei, eine endliche Anzahl lebendiger Kräfte anzunehmen, als Übergangsstadium gewöhnt haben.

Setzt man in den Gleichungen (35) die Differentialquotienten der u nach der Zeit gleich Null, so erhält man die Bedingungsgleichungen, daß die Zustandsverteilung sich mit wachsender Zeit nicht ändert, also stationär ist. Man sieht sogleich, daß die Gleichungen (35) dann außer der von uns gefundenen noch zahlreiche andere Lösungen haben, welche aber keine denkbaren stationären Zustandsverteilungen darstellen, da dabei die Wahrscheinlichkeit gewisser lebendiger Kräfte notwendig negativ oder imaginär ausfällt. Ganz analog verhält es sich natürlich auch, wenn, wie es in der Natur der Fall ist, jedes Molekül alle lebendigen Kräfte von Null bis Unendlich annehmen kann. Die Bedingung, daß die Zustandsverteilung stationär sei, erhält man dann, wenn man in der Gleichung (16)

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = 0$$

setzt. Dieselbe ist also

$$0 = \int_0^{\infty} \int_0^{x+x'} \left[\frac{f(\xi) f(x+x'-\xi)}{\sqrt{\xi} \sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x) f(x')}{\sqrt{xx'}} \right] \sqrt{xx'} \psi(x, x', \xi) dx' d\xi.$$

Eine Lösung dieser Gleichung ist

$$f(x) = C \sqrt{x} e^{-hx};$$

also die Maxwellsche Zustandsverteilung. Aus dem vorher Gesagten aber folgt, daß dieselbe noch unendlich viele andere Lösungen hat, welche aber nicht brauchbar sind, da dabei $f(x)$ immer für gewisse x negativ oder imaginär ausfällt. Daraus

folgt am klarsten, daß Maxwells Versuche, a priori zu beweisen, daß seine Lösung die einzige sei, fehlschlagen mußten. Sie ist nicht die einzige, sondern es kann nun bewiesen werden, daß sie allein lauter positive Wahrscheinlichkeiten liefert, daß sie also allein brauchbar ist.

III. Diffusion, Reibung und Wärmeleitung der Gase.

Hier sollen nur noch wenige Bemerkungen Platz finden, die sich auf den Fall beziehen, daß die Zustandsverteilung zwar nicht ganz regellos, aber doch auch nicht das ist, was wir gleichförmig genannt haben, und daß auch nicht alle Geschwindigkeitsrichtungen gleichmäßig vertreten sind, was bei innerer Reibung und Wärmeleitung stattfindet. Dann sei

$$f(\xi, \eta, \zeta, x, y, z, t) d\xi d\eta d\zeta$$

an der Stelle im Gase, deren Koordinaten x, y, z sind, die auf die Volumeinheit entfallende Anzahl der Moleküle, für welche die Komponente der Geschwindigkeit in der Richtung der x -Achse zwischen ξ und $\xi + d\xi$, die in der Richtung der y -Achse zwischen η und $\eta + d\eta$, die in der Richtung der z -Achse zwischen ζ und $\zeta + d\zeta$ liegt. Ein Zusammenstoß ist durch die Geschwindigkeitskomponenten ξ, η, ζ und ξ_1, η_1, ζ_1 der beiden stoßenden Moleküle vor demselben, sowie durch die Größen b und φ bestimmt. (Letztere beide Größen, sowie die später vorkommenden V, k, A_2, X usw. sollen dieselbe Bedeutung wie in Maxwells Abhandl. Phil. mag. 4. ser. vol. 35 haben.) Funktionen dieser acht Variablen sind die Geschwindigkeitskomponenten ξ', η', ζ' und $\xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1$ nach dem Stoße. Schreiben wir der Kürze halber $d\omega_1$ für $d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1$, und bezeichnen mit f den Wert der Funktion $f(\xi, \eta, \zeta, x, y, z, t)$, mit f_1, f' und f'_1 die Werte dieser Funktion, wenn man darin für $\xi \eta \zeta$, bzw. $\xi_1 \eta_1 \zeta_1, \xi' \eta' \zeta'$ oder $\xi'_1 \eta'_1 \zeta'_1$ setzt; dann muß die Funktion f der Differentialgleichung

$$(44) \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial \xi} + Y \frac{\partial f}{\partial \eta} + Z \frac{\partial f}{\partial \zeta} \\ + \int d\omega_1 \int b db \int d\varphi \mathcal{V}(ff_1 - f'f'_1) = 0 \end{aligned} \right.$$

genügen, wie man leicht sieht, wenn man ein Volumelement sich mit den Geschwindigkeiten ξ, η, ζ fortbewegt denkt und erwägt, wie sich in demselben die Zustandsverteilung durch die Zusammenstöße verändert. Ist das Gas von fixen Wänden umgeben, so folgt aus der Gleichung (44) wieder, daß E durch die Molekularbewegung nur abnehmen kann, wenn man setzt

$$E = \iiint \iiint \iiint f \log f \, dx \, dy \, dz \, d\xi \, d\eta \, d\zeta,$$

welcher Ausdruck der Entropie des Gases proportional ist. Um für den Fall anderer Grenzbedingungen nur ein Beispiel zu geben, sei die Abstoßung zweier Moleküle der 5. Potenz ihrer Entfernung verkehrt proportional. X, Y, Z sollen im folgenden immer verschwinden. Wir wollen setzen

$$(45) \quad f = A(1 + 2h a y \xi + c \xi \eta) e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)},$$

wobei die beiden Konstanten a und c sehr klein sein sollen. Substituieren wir diesen Wert in die Gleichung (44), vernachlässigen die Quadrate und Produkte von a und c und führen die Integrationen nach b und φ genau so durch, wie es Maxwell in der zitierten Abhandlung (S. 141—144) lehrt, so finden wir, daß die Gleichung (44) erfüllt ist, wenn

$$c = -\frac{2ha}{3A_2 k \varrho}$$

gemacht wird. Die Formel (45) gibt also eine mögliche Zustandsverteilung, und zwar diejenige, wobei sich jede der xz -Ebene parallele Schicht in der Richtung der x -Achse mit der Geschwindigkeit ay bewegt, wenn y die y -Koordinate der betreffenden Schicht ist, also den einfachsten Fall innerer Reibung. Die Reibungskonstante ist das in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit hindurchgehende durch $-a$ dividierte Bewegungsmoment, also

$$-\frac{\varrho \xi \eta}{a} = -\frac{\varrho}{a} \frac{\iiint \xi \eta f \, d\xi \, d\eta \, d\zeta}{\iiint f \, d\xi \, d\eta \, d\zeta} = \frac{1}{6A_2 k h} = \frac{p}{3A_2 k \varrho};$$

genau wie sie schon Maxwell gefunden hat. Die Bezeichnungen sind durchaus die von Maxwell gebrauchten. Ein allgemeinerer Ausdruck ist folgender:

$$(46) \quad \left\{ \begin{aligned} f = A \left[1 - \frac{2ht}{3} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + 2h(u\xi + v\eta + w\zeta) \right. \\ \left. + \alpha \xi^2 + \beta \eta^2 + \gamma \zeta^2 + \alpha' \eta \zeta + \beta' \xi \zeta + \gamma' \xi \eta \right] e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}. \end{aligned} \right.$$

Derselbe genügt ebenfalls der Gleichung (44), wenn u, v, w lineare Funktionen von x, y, z sind, und

$$\alpha = -\frac{2h}{3A_2 k \varrho} \frac{\partial u}{\partial x}, \quad \alpha' = -\frac{2h}{3A_2 k \varrho} \left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial w}{\partial y} \right)$$

gesetzt wird. Analoge Werte haben β, γ, β' und γ' . Der Ausdruck (46) stellt eine beliebige Bewegung des Gases dar, bei der die Geschwindigkeitskomponenten u, v, w im Punkte mit den Koordinaten x, y, z lineare Funktionen dieser Koordinaten sind. Wenn nicht

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$$

ist, so ändert sich die Dichte und Temperatur mit der Zeit. Letztere wie bei einem Gase, dem man keine Wärme zuführt. Berechnet man mittels des Ausdruckes (46)

$$\overline{\xi^2}, \overline{\eta^2}, \overline{\xi \eta} \dots,$$

so erhält man wieder die schon von Maxwell gefundenen Werte. Wäre $\partial^2 u / \partial x^2$ von Null verschieden, so erhielte man in die Gleichung (44) noch ein Glied, das sich nicht tilgen würde, nämlich

$$\frac{\partial \alpha}{\partial x} \cdot \xi^3 e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)},$$

als dessen durchschnittlichen Wert wir etwa

$$(47) \quad \left\{ \begin{aligned} -\frac{\partial \alpha}{\partial x} (\overline{\xi^2})^{\frac{3}{2}} e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} &= \frac{2h}{3A_2 k \varrho} \sqrt{\frac{p^3}{\varrho^3}} e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \\ &= \frac{\mu}{\varrho} \sqrt{\frac{\varrho}{p}} \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \cdot e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \end{aligned} \right.$$

annehmen können. Man sieht leicht, daß dieser Wert gegen jedes der übrigen Glieder, aus denen die Gleichung (44) besteht, wenn man darin den Wert von f aus Gleichung (46) substituiert, verschwindet, daß also die Gleichung (44) noch nahe erfüllt ist, man somit bei Berechnung der Zustandsverteilung die Größen u, v, w nach dem Taylorschen Satze entwickeln und bei den ersten Potenzen von x, y, z stehen bleiben kann. Das erste Glied der Gleichung (44) nach Substitution des Wertes f aus Gleichung (46) wäre z. B.

$$-\frac{2h}{3} \xi^2 \frac{\partial u}{\partial x} e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}.$$

Sein mittlerer Wert also

$$\frac{1}{3} \frac{\partial u}{\partial x} e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}.$$

Berechnet man den Quotienten dieser Größe in die Größe (47) für Luft bei 0° C und dem Normalbarometerstande numerisch, so findet man denselben etwa = 0,00009 mm $\times \frac{\partial^2 u / \partial x^2}{\partial u / \partial x}$. Derselbe ist also selbst dann noch verschwindend klein, wenn $\frac{\partial u / \partial x}{\partial^2 u / \partial x^2}$ etwa 1 mm ist, wenn also die Werte von $\partial u / \partial x$, die um 1 mm voneinander abstehen, durchschnittlich sich wie 1:2 verhalten. Erst wenn dies schon für Werte von $\partial u / \partial x$ der Fall ist, deren Abstände nicht mehr groß gegen die mittlere Weglänge sind, würde dieser Quotient erheblich. Auch der Wert

$$f = A[1 + ax + by + cz - (a\xi + b\eta + c\zeta)t] e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}$$

befriedigt die Gleichung (44). Für ein Gemenge zweier Gasarten wollen wir die auf die zweite bezüglichen Größen durch einen unten angefügten Stern bezeichnen, p und p_* seien die Partialdrucke, m und m_* die Massen eines Moleküls für beide Gasarten. Dann tritt an die Stelle der Gleichung (44) folgende:

$$(44^*) \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z} + \int d\omega_1 \int b db \int d\varphi \mathcal{V}(ff_1 - f'f'_1) \\ + \int d\omega_* \int b db \int d\varphi \mathcal{V}(ff_* - f'f'_*) = 0 \end{aligned} \right.$$

und eine analoge Gleichung für die zweite Gasart. Dem einfachsten Falle der Diffusion entspricht das Integral

$$(46^*) \left\{ \begin{aligned} f &= \sqrt{\frac{m^3 h^3}{\pi^3}} N (1 + 2hm u \xi) e^{-hm(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}, \\ f_* &= \sqrt{\frac{m_*^3 h^3}{\pi^3}} N_* (1 + 2hm_* u_* \xi) e^{-hm_*(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}, \end{aligned} \right.$$

wobei N und N_* Funktionen von x , Nu und N_*u_* aber konstant sein sollen. Keine Größe soll Funktion der Zeit sein. Die Gleichung (44^{*}) ist befriedigt, wenn

$$\frac{dN}{dx} + NN_* 2hm m_* (u - u_*) A_1 k = 0$$

ist. Eine analoge Gleichung muß für N_* gelten. Es muß also sein: $N + N_* = \text{const.} =$ der Anzahl der Moleküle beider

Gase in der Volumeinheit; daraus folgt: $Nu = -N_*u_* =$ der Anzahl der Moleküle einer Gasart, die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt 1 gehen. Die Diffusionskonstante ist

$$-\frac{Nu}{\frac{dN}{dx}} = \frac{1}{(N + N_*) 2hm m_* A_1 k} = \frac{p p_*}{A_1 k \rho \rho_* (p + p_*)},$$

weil

$$2h = \frac{N + N_*}{p + p_*} = \frac{N}{p} = \frac{N_*}{p_*}$$

ist.

Will man die Bewegungsgleichungen erhalten, so multipliziere man die Gleichung (44) oder (44^{*}) mit $m\xi d\omega$ (wobei $d\omega = d\xi d\eta d\zeta$) und integriere über alle ξ, η, ζ . Die vier ersten Glieder dieser Gleichungen verwandeln sich dann in

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \xi^2)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \xi \eta)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \xi \zeta)}{\partial z},$$

oder weil

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w)}{\partial z} = 0$$

in

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{\partial(\rho \xi'^2)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \xi' \eta')}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \xi' \zeta')}{\partial z},$$

wobei

$$\xi = \xi' + u, \quad \eta = \eta' + v, \quad \zeta = \zeta' + w$$

gesetzt wurde. Die übrigen Glieder aber liefern negativ genommen das durch die Stöße den Molekülen zugeführte Bewegungsmoment, das natürlich verschwindet, wenn kein zweites Gas beigemischt ist. Das zugeführte Bewegungsmoment mehr der Resultierenden aller Druckkräfte

$$\left(-\frac{\partial(\rho \xi'^2)}{\partial x} - \frac{\partial(\rho \xi' \eta')}{\partial y} - \frac{\partial(\rho \xi' \zeta')}{\partial z} \right)$$

ist also gleich der mit der Dichte multiplizierten Beschleunigung

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} \right).$$

Die letzteren Gleichungen gelten natürlich für jedes beliebige Wirkungsgesetz. Dagegen haben die Ausdrücke (45), (46) und (46^{*}) nur dann Gültigkeit, wenn die Abstoßung zweier Moleküle der fünften Potenz ihrer Entfernung verkehrt proportional ist. Für jedes andere Wirkungsgesetz, z. B. wenn die Gasmoleküle

wie elastische Kugeln aneinander abprallen, befriedigen die Ausdrücke (45), (46) und (46*) die Gleichungen (44) und (44*) nicht, für alle anderen Wirkungsgesetze ist also bei Diffusion, Reibung usw. die Geschwindigkeitsverteilung durch kein so einfaches Gesetz gegeben. Für den Fall der Diffusion müßte dann f etwa in folgender Form dargestellt werden:

$$(47^*) \quad A[1 + a\xi + b\xi^3 + c(\eta^2 + \zeta^2)\xi + d\xi^5 \dots] e^{-\lambda(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)},$$

und ich sehe kein anderes Mittel zur Auflösung der Gleichung (44*), als die sukzessive Bestimmung der Koeffizienten $a, b, c \dots$. Für alle anderen Wirkungsgesetze ist also die Geschwindigkeitsverteilung eines diffundierenden Gases nicht dieselbe, als ob es sich allein im Raume mit seiner Diffusionsgeschwindigkeit u fortbewegte. Es rührt dies daher, daß die Moleküle mit verschiedenen Geschwindigkeiten auch verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit haben, wodurch die Geschwindigkeitsverteilung fortwährend gestört wird. Da die Glieder des Ausdruckes (47*) mit $\xi^3, \xi\eta^2, \dots$ in die Diffusionskonstante im allgemeinen Glieder von derselben Ordnung liefern, wie die mit ξ , so kann die Diffusionskonstante nicht numerisch exakt erhalten werden, wenn man erstere bei Berechnung des mitgeteilten Bewegungsmomentes vernachlässigt. Doch dürfte der hierdurch herbeigeführte Fehler kaum sehr groß sein. Ähnliches gilt natürlich von der Reibung und Wärmeleitung. Ja es wird nicht nur der Wert, sondern auch die Konstanz der Diffusions-, Reibungskonstante usw. bei anderen als dem Maxwell'schen Wirkungsgesetze fraglich.

Dem Falle der Wärmeleitung in der Richtung der x -Achse entspricht unter Voraussetzung des Maxwell'schen Wirkungsgesetzes folgender Werte von f :

$$f = A[1 + ax(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + bx + c\xi + g\xi(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)] e^{-\lambda(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)},$$

woraus folgt

$$\xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z} = \xi A e^{-\lambda(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} [a(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) + b].$$

Das letzte Glied der Gleichung (44) aber reduziert sich, wenn man darin den obigen Wert für f substituiert, und alle Integrationen nach Maxwells Vorschrift ausführt, auf

$$2g A_2 k M N \xi \left(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 - \frac{5}{2h} \right) A e^{-\lambda(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}.$$

Damit also die Gleichung (44) erfüllt sei, muß

$$a = -2g A_2 k M N, \quad b = 5g A_2 k M N \cdot \frac{1}{h} = -\frac{5a}{2h}$$

sein. Die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit gehende Masse ist

$$\rho \bar{\xi} = \rho \left(\frac{c}{2h} + \frac{5g}{4h^2} \right).$$

Soll die Wärmeleitung mit keiner Massenbewegung verbunden sein, so muß also

$$c = -\frac{5g}{2h}$$

sein. Bezeichnen wir mit T die absolute Temperatur, mit B aber eine Konstante, so ist

$$T = \frac{M}{2} (\bar{\xi}^2 + \bar{\eta}^2 + \bar{\zeta}^2) \cdot B = \frac{3MB}{4h} \left(1 + \frac{ax}{h} \right),$$

daher mit Vernachlässigung von unendlich kleinem

$$\frac{dT}{dx} = \frac{a}{h} T.$$

Die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit gehende lebendige Kraft ist

$$L = \frac{\rho}{2} (\bar{\xi}^3 + \bar{\xi}\bar{\eta}^2 + \bar{\xi}\bar{\zeta}^2).$$

Die Mittelwerte können ohne Schwierigkeit mittels des angenommenen Wertes von f berechnet werden. Man erhält, wenn man alle dabei vorkommenden Integrale von der Form

$$\iiint \xi^2 (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)^n e^{-\lambda(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} d\xi d\eta d\zeta$$

ausrechnet, was am besten durch Differentiation von $N\bar{\xi}^2$ nach h geschieht:

$$L = \frac{5}{8} \frac{\rho g}{h^3} = \frac{5 M N g}{8 h^3}.$$

Die Wärmeleitungskonstante ist

$$C = -\frac{L}{\frac{dT}{dx}} = -\frac{5 M N g}{8 h^3} \cdot \frac{h}{a T} = \frac{5}{16 h^2 T A_2 k_1}.$$

Beachtet man, daß

$$\frac{p}{\rho} = \bar{\xi}^2 = \frac{1}{2h}$$

ist, so ergibt endlich

$$C = \frac{5 p^2}{4 \varrho^2 T A_2 k_1}.$$

Da ich die Gasmoleküle dabei als einfache materielle Punkte betrachtete, so ist bei mir die Maxwellsche Größe $\beta = 1$ das Verhältnis der Wärmekapazitäten $\gamma = 1^2/3$. Wird daher die spezifische Wärme (der Gewichtseinheit des Gases) bei konstantem Volumen in gewöhnlichen Wärmeeinheiten gemessen mit w , das mechanische Wärmeäquivalent mit $1/J$ bezeichnet, so ist nach einer bekannten Formel

$$(\gamma - 1)w = \frac{2}{3} w = \frac{p J}{\varrho T}.$$

Die Wärmeleitungs-konstante in gewöhnlichen Wärmeeinheiten gemessen ist also

$$C' = J C = \frac{5 w p}{6 k A_2 \varrho} = \frac{5}{2} w \mu,$$

wobei μ der Reibungskoeffizient ist. Dieser Wert der Wärmeleitungs-konstante ist $3/2$ mal so groß, als der von Maxwell gefundene, was in einem Versehen Maxwells bei Ableitung seiner Gleichung (43) aus (39) seinen Grund hat. Die Gasmoleküle sind dabei von mir als einfache materielle Punkte vorausgesetzt, weil sich unter dieser Annahme allein die Rechnungen exakt durchführen lassen. In der Natur ist diese Annahme freilich nicht erfüllt, und würden daher die obigen Formeln bei ihrer Anwendung auf Experimente noch einer Modifikation bedürfen. Zieht man die intramolekulare Bewegung nach der Art Maxwells in Rechnung, so würde man erhalten

$$C = \frac{5 \beta p^2}{4 \varrho^2 T A_2 k}, \quad C = \frac{5}{2} w \mu.$$

Doch scheint mir dies sehr willkürlich zu sein, und man könnte leicht, wenn man die intramolekulare Bewegung in anderer Weise in Rechnung zieht, erheblich andere Werte für die Wärmeleitungs-konstante erhalten. Aus diesem Grunde scheint mir eine numerisch exakte Berechnung derselben aus der Theorie, solange man nicht mehr über die intramolekulare Bewegung weiß, unmöglich zu sein, und seit daher die Wärmeleitungs-konstante, deren Größenwert man früher kaum für bestimmbar hielt, durch Stefan in so genauer Weise experimentell bestimmt wurde, scheint mir ihre experimentelle Bestimmung die theoretische an Genauigkeit weit zu übertreffen.

Wie sich die Sache gestaltet, wenn die Funktion f keine lineare Funktion von x ist, oder wenn gleichzeitig Wärmeleitung in anderen Richtungen oder Bewegungen stattfinden, wird kaum einer weiteren Erläuterung bedürfen.

IV. Betrachtung mehratomiger Gasmoleküle.

Wir haben bis jetzt vorausgesetzt, daß jedes Molekül ein einzelner materieller Punkt sei. Dies ist bei den in der Natur vorkommenden Gasen sicher nicht der Fall. Wir werden der Wahrheit offenbar weit näher kommen, wenn wir voraussetzen, daß jedes Molekül aus mehreren materiellen Punkten (Atomen) besteht. Das Verhalten solcher mehratomiger Gasmoleküle soll im gegenwärtigen Abschnitte der Betrachtung unterzogen werden. Ich bemerke, daß die früher eingeführten Bedeutungen der Buchstaben in diesem Abschnitte nicht mehr gelten.

Die Anzahl der materiellen Punkte, also der Atome eines Moleküls, sei r . Dieselben mögen durch ganz beliebige Kräfte zusammengehalten werden, von denen wir bloß voraussetzen, daß die zwischen je zwei Atomen wirksame Kraft eine Funktion des Abstandes der beiden Atome sei, und ihre Richtung in die Verbindungslinie derselben fällt, und daß sie so beschaffen sind, daß sich die Atome eines und desselben Moleküls niemals ganz voneinander trennen können. Ich will diese Kräfte als die inneren Kräfte des Moleküls bezeichnen. Während der weitaus größten Zeit der Bewegung eines Moleküls sollen auf die Atome desselben bloß diese inneren Kräfte wirken. Nur wenn das Molekül einem anderen zufällig sehr nahe kommt, sollen auch die Atome jenes anderen auf die Atome dieses Moleküls wirken und vice versa. Ich nenne diesen Vorgang, während dessen beide Moleküle so nahe sind, daß sie aufeinander eine bemerkbare Wirkung ausüben, einen Zusammenstoß, und die Kräfte, welche dabei die Atome des einen Moleküls auf die des anderen und umgekehrt ausüben, sollen die Kräfte des Zusammenstoßes heißen. Von ihnen setze ich wieder bloß voraus, daß sie Funktionen der Entfernung sind, und längs der Verbindungslinie wirken, sowie daß sie so beschaffen sind, daß sich die Atome der beiden Moleküle nicht austauschen, sondern daß nach dem Stoße jedes Molekül wieder aus denselben Atomen

besteht, wie vor demselben. Um den Moment des Beginnes eines Zusammenstoßes scharf definieren zu können, will ich voraussetzen, die Wechselwirkung zweier Moleküle beginne jedesmal, wenn die Distanz der Schwerpunkte beider Moleküle gleich einer gewissen Größe l wird. Diese Distanz wird dann kleiner als l , wächst dann wieder, und wenn sie wieder gleich l geworden ist, so hört die Wechselwirkung, also der Zusammenstoß wieder auf. Der Moment des Beginns des Zusammenstoßes ist freilich in der Natur wahrscheinlich nicht so scharf markiert. Unsere Schlüsse würden nicht alteriert, wenn ich denselben so charakterisieren würde, wie ich es in der Abhandlung „Über das Wärmegleichgewicht zwischen mehratomigen Gasmolekülen“ S. 11¹⁾ tat. Ich will jedoch hier der Einfachheit halber die oben ausgesprochene Voraussetzung beibehalten, welche übrigens jener anderen an Allgemeinheit nicht einmal nachsteht, da wir ja bloß angenommen haben, daß, solange die Distanz der Schwerpunkte $> l$ ist, keine Wechselwirkung stattfindet. Ist dieselbe $= l$ geworden, so kann in manchen Fällen anfangs die Wechselwirkung noch immer gleich Null sein und erst später beginnen. Um den Zustand eines Moleküls zu einer gewissen Zeit t zu definieren, denken wir uns ein für allemal drei aufeinander senkrechte Richtungen fix im Raume angenommen. Wir ziehen durch den Punkt, an dem sich der Schwerpunkt unseres Moleküls zur Zeit t befindet, drei rechtwinklige Koordinatenachsen parallel jenen drei Richtungen, und bezeichnen die Koordinaten der materiellen Punkte unseres Moleküls bezüglich jener Achsen zur Zeit t mit $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \xi_2, \dots, \zeta_r$. Ferner sei c_1 die Geschwindigkeit des ersten Atoms, u_1, v_1, w_1 ihre Komponenten in den Richtungen der Koordinatenachsen; dieselben Größen seien für das zweite Atom c_2, u_2, v_2, w_2 ; für das dritte c_3, u_3, v_3, w_3 usw. Dann ist der Zustand unseres Moleküls zur Zeit t vollständig bestimmt, wenn wir die Werte der $6r - 3$ Größen

(A) $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \xi_2, \dots, \xi_{r-1}, \eta_{r-1}, \zeta_{r-1}, u_1, v_1, w_1, u_2, \dots, w_r$
zur Zeit t kennen. ξ_r, η_r, ζ_r sind Funktionen der übrigen ξ, η, ζ , weil der Schwerpunkt Koordinatenanfangspunkt ist. Die Koordinaten des Schwerpunktes unseres Moleküls bezüglich der fixen

¹⁾ S. 247 dieses Bandes.

Koordinatenachsen bestimmen nicht den Zustand, sondern bloß die Lage unseres Moleküls. Wenn nun unser Molekül nicht gerade mit einem anderen im Zusammenstoße begriffen ist, so sind zwischen den Atomen desselben bloß die inneren Kräfte tätig. Wir können also, wenn dieselben gegeben sind, zwischen der Zeit und den $6r - 3$ Größen (A) ebenso viele Differentialgleichungen aufstellen, welche wir die Bewegungsgleichungen des Moleküls nennen wollen. Dieselben werden $6r - 3$ Integrale haben, durch welche die Werte der Variablen (A) als Funktionen der Zeit und der Werte dieser Größen zu Anfang der Zeit ausgedrückt werden können. Eliminieren wir aus denselben die Zeit, so bleiben noch $6r - 4$ Gleichungen mit ebensoviel willkürlichen Integrationskonstanten übrig. Dieselben seien

$$\varphi_1 = a_1, \varphi_2 = a_2, \dots, \varphi_\rho = a_\rho,$$

wobei die a die Integrationskonstanten, die φ aber Funktionen der Variablen (A) sind. ρ ist gleich $6r - 4$. Aus diesen Gleichungen können daher alle Variablen (A) bis auf eine als Funktionen dieser einen und der $6r - 4$ Integrationskonstanten ausgedrückt werden. Ich will diese eine Variable ein für allemal mit x bezeichnen; sie kann sowohl eine der ξ, η, ζ , als auch der u, v, w sein. Solange das Molekül nicht mit einem anderen zusammenstößt, erfüllen die Variablen (A) die Bewegungsgleichungen des Moleküls, bleiben daher die a konstant und die Werte jeder der Variablen (A) hängen bloß von dem Werte von x ab. Ich will daher a_1, a_2, \dots, a_ρ als die die Bewegungsart des Moleküls bestimmenden Konstanten, x aber als die die Bewegungsphase bestimmende Variable bezeichnen. Solange also das Molekül nicht mit anderen zusammenstößt, ändert sich bloß die die Phase bestimmende Variable x . Wenn dagegen das Molekül mit einem anderen zusammenstößt, so ändern auch die mit a bezeichneten Größen ihre Werte; dann ändert sich auch die Bewegungsart des Moleküls. Wir wollen nun annehmen, wir hätten wieder einen Raum \mathfrak{R} , in welchem sich sehr viele Moleküle befinden. Alle diese Moleküle seien gleichartig, d. h. alle bestehen aus gleichviel materiellen Punkten und die zwischen ihnen wirksamen Kräfte seien für alle identische Funktionen ihrer relativen Lage. Beschreiben wir im Raume \mathfrak{R} irgendwo einen kleineren,

Phase
← !
First definition?
intra-
moleculer

aber doch gegen die Distanz zweier Moleküle großen Raum vom Volumen R , so mögen sich in demselben, wo er sich immer befinden mag, RN Moleküle befinden, von denen

$$Rf(t, a_1, a_2 \dots a_e) da_1 da_2 \dots da_e$$

zu einer gewissen Zeit t so beschaffen sein sollen, daß für dieselben

$$(B) \quad \begin{cases} \varphi_1 \text{ zwischen } a_1 \text{ und } a_1 + da_1, \\ \varphi_2 \text{ zwischen } a_2 \text{ und } a_2 + da_2 \dots \end{cases}$$

liegt. Die Konstanten a bestimmen die Bewegungsart eines Moleküls; ist demnach die Funktion f gegeben, so ist damit bestimmt, wie viele Moleküle von jeder der verschiedenen Bewegungsarten sich zur Zeit t im Raume R befinden. Wir sagen daher, die Funktion f bestimmt die Verteilung der verschiedenen Bewegungsarten zur Zeit t unter den Molekülen. Ich nehme wieder an, dieselbe sei schon zu Anfang, daher auch für alle folgenden Zeiten eine gleichförmige, d. h. die Funktion f sei unabhängig von der Lage des Raumes R , sobald derselbe nur sehr groß gegen die durchschnittliche Distanz zweier Nachbarmoleküle ist. Ich sage kürzlicher immer, ein Molekül befindet sich in einem Raume, wenn sich der Schwerpunkt desselben in jenem Raume befindet. Wir nehmen nun an, der Wert der Funktion f für $t = 0$, also $f(0, a_1, a_2 \dots)$ sei gegeben; es soll daraus der Wert der Funktion f für irgend eine andere Zeit berechnet werden. Die Konstanten a ändern ihre Werte bloß infolge der Zusammenstöße; es kann sich daher auch die Funktion f bloß infolge der Zusammenstöße verändern, und unsere Aufgabe ist zunächst, die Gleichungen aufzustellen, durch welche die Veränderung der Funktion f bestimmt ist. Wir müssen da wieder berechnen, wie viele Zusammenstöße während einer gewissen Zeit Δt so geschehen, daß vor denselben die Größen a für eines der zusammenstoßenden Moleküle zwischen den Grenzen (B) liegen, ferner, wie viele so, daß nach denselben die Größen a für eines der Moleküle zwischen den Grenzen (B) liegen. Addieren wir die erstere Zahl zu $f(t, a_1, a_2 \dots) da_1 da_2 \dots$ und subtrahieren die letztere davon, so erhalten wir die Zahl der Moleküle, für welche nach der Zeit Δt die Größen a zwischen den Grenzen (B) liegen, also die Größe $f(t + \Delta t, a_1, a_2 \dots) da_1 da_2 \dots$

Betrachten wir nun irgend einen Zusammenstoß zweier Moleküle; für das erste der stoßenden Moleküle mögen die Konstanten a vor dem Stoße zwischen den Grenzen (B) liegen. Für das zweite mag

$$(C) \quad \begin{cases} \varphi_1 \text{ zwischen } a_1' \text{ und } a_1' + da_1', \\ \varphi_2 \text{ zwischen } a_2' \text{ und } a_2' + da_2' \text{ usf.} \end{cases}$$

liegen. Dadurch ist der Zusammenstoß noch keineswegs vollständig bestimmt; es muß auch noch die Phase der beiden zusammenstoßenden Moleküle, sowie ihre relative Lage im Momente des Beginnes des Zusammenstoßes gegeben sein. Sei die Phase des ersten Moleküls dadurch gegeben, daß für dasselbe

$$(D) \quad x \text{ zwischen } x \text{ und } x + dx$$

liegt, während für das zweite der zusammenstoßenden Moleküle

$$(E) \quad x \text{ zwischen } x' \text{ und } x' + dx'$$

liege. Um die relative Lage beider Moleküle im Momente des Beginnes des Zusammenstoßes zu bestimmen, bezeichnen wir den Winkel zwischen der Verbindungslinie der Schwerpunkte derselben und der x -Achse mit ϑ , den zwischen der xy -Ebene und einer parallel jener Verbindungslinie durch die x -Achse gelegten Ebene mit ω und es mag im Momente des Beginnes des Zusammenstoßes

$$(F) \quad \begin{cases} \vartheta \text{ zwischen } \vartheta \text{ und } \vartheta + d\vartheta, \\ \omega \text{ zwischen } \omega \text{ und } \omega + d\omega \end{cases}$$

liegen. Alle Zusammenstöße, welche so geschehen, daß dabei die Bedingungen (B), (C), (D), (E) und (F) erfüllt sind, will ich als Zusammenstöße von der Gattung (G) bezeichnen. Es fragt sich jetzt zunächst, wie viele Zusammenstöße von der Gattung (G) geschehen in der Volumeinheit während einer gewissen Zeit Δt ? Wir wollen da die Annahme machen, die innere Bewegung der Moleküle sei sehr rasch; die Stöße dagegen geschehen so selten, daß ein Molekül von einem Zusammenstoße bis zum nächsten oftmals alle möglichen Bewegungsphasen durchläuft. Wir können dann Δt so groß wählen, daß während Δt jedes Molekül öfter alle möglichen Bewegungsphasen durchläuft, aber doch wieder so klein, daß während Δt nur wenige Zusammenstöße stattfinden, daß sich

"Phase" relative to relative positions of 2 or more molecules!

also f nur sehr wenig verändert. Betrachten wir irgend eines der Moleküle, deren Bewegungsart zwischen den Grenzen (B) liegt; wir wollen es kurz das Molekül (B) nennen. Wir nehmen an, daß es während der Zeit Δt alle möglichen Phasen oftmals durchläuft; daraus läßt sich beweisen, daß sich die Summe aller jener Zeitmomente, während welcher es im Verlaufe der Zeit Δt die Phase (D) hat, zur ganzen Zeit Δt wie $s dx$ zu $\int s dx$ verhält, daß also die Summe aller dieser Zeitmomente

$$(48) \quad \tau = \Delta t \frac{s dx}{\int s dx}$$

ist, wobei s durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$\frac{1}{s} = \sum \pm \frac{\partial a_1}{\partial \xi_1} \cdot \frac{\partial a_2}{\partial \eta_1} \dots \frac{\partial a_r}{\partial w_r}.$$

Die Integration ist über alle möglichen x , also über alle möglichen Phasen zu erstrecken. Das Produkt $s dx$ ist immer mit positiven Zeichen zu nehmen.

In der Funktionaldeterminante kommen die Differentialquotienten, nach allen Variablen $\xi_1, \eta_1 \dots \zeta_{r-1}, u_1, v_1, \dots w_r$ bis auf x vor; sie kann also als Funktion von x und den Integrationskonstanten a ausgedrückt werden. Der eben ausgesprochene

Satz läßt sich ganz ähnlich wie Jacobis Prinzip des letzten Multiplikators beweisen; da ich jedoch den Beweis bereits in der Abhandlung: „Einige allgemeine Sätze über Wärmegleichgewicht“ (Sitzungsb. Bd. 63)¹⁾ geführt habe (siehe daselbst die Anmerkung auf S. 15²⁾), so will ich ihn hier nicht noch einmal wiederholen. Ich habe daselbst gezeigt, daß sich die Sache nicht verändert, wenn zur Bestimmung der Phase eine Variable

nicht ausreicht. Die Summe aller Wege, welche während der ganzen oben mit τ bezeichneten Zeit der Schwerpunkt des

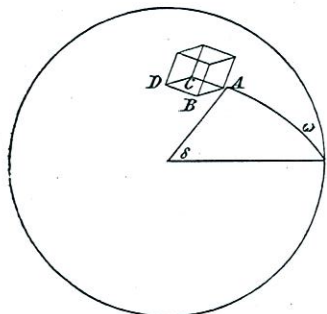


Fig. 3.

¹⁾ Nr. 19 dieses Bandes.

²⁾ S. 272 dieses Bandes.

Moleküls (B) relativ gegen den Schwerpunkt eines Moleküls von der Beschaffenheit (C) zurücklegt, ist gleich $\gamma \tau$, wobei γ die relative Geschwindigkeit der Schwerpunkte beider Moleküle ist. Beschreiben wir nun um den Schwerpunkt des Moleküls (B) eine Kugel vom Radius l , so bildet der Inbegriff aller Punkte dieser Kugel, für welche die Winkel ϑ und ω zwischen den Grenzen F liegen, ein unendlich kleines Rechteck $ABCD$ (siehe vorstehende Figur 3) vom Flächeninhalte $l^2 \sin \vartheta d\vartheta d\omega$. Denken wir uns dieses Rechteck fest mit dem Schwerpunkte des Moleküls (B) verbunden, so ist also die Summe der Wege, welche es während τ relativ gegen die Moleküle von der Beschaffenheit (C) zurücklegt, ebenfalls $\gamma \tau$. Alle diese Wege bilden mit Vernachlässigung von Unendlichkleinem gleiche Winkel mit den Koordinatenachsen; sie bilden daher auch denselben Winkel (ϵ) mit der Ebene des Rechtecks $ABCD$, da ja die Geschwindigkeiten sämtlicher Atome des Moleküls (B) durch die Bedingungen (B) und (D) zwischen unendlich nahe Grenzen eingeschlossen sind. Das ganze Volumen, welches daher unser Rechteck während der Summe aller Zeitmomente τ durchwandern würde, wenn es sich bloß mit seiner relativen Geschwindigkeit gegen die Moleküle von der Beschaffenheit (C) bewegte, ist

$$(49) \quad V = l^2 \sin \vartheta d\vartheta d\omega \cdot \sin \epsilon \cdot \gamma \tau,$$

und es ist leicht einzusehen, daß alle Moleküle, welche sich innerhalb dieses Volumens befinden, mit dem Moleküle (B) so zusammenstoßen, daß dabei die Bedingungen (F) erfüllt sind. Es fragt sich daher nur noch, wie viele Moleküle von der Bewegungsart (C) und der Phase (E) in diesem Volumen liegen werden. Wir wissen, daß in der Volumeinheit $f(t, a_1', a_2' \dots) da_1' da_2' \dots$ Moleküle von der Bewegungsart (C), daher, weil die Verteilung der Bewegungsarten eine gleichförmige ist, $V f(t, a_1', a_2' \dots) da_1' da_2' \dots$ im Volumen V liegen. Alle diese Moleküle werden jedoch nicht die Phase (E) haben. Vielmehr wird sich die Zahl derjenigen, welche diese Phase haben, zu ihrer Gesamtzahl verhalten wie die Zeit, während welcher ein Molekül die Phase (E) besitzt, zur Zeit, während welcher es alle möglichen Phasen durchläuft, also entsprechend der Gleichung (48) wie $s' dx'$ zu $\int s' dx'$; wobei

$$\frac{1}{s'} = \sum \pm \frac{\partial a_1'}{\partial \xi_1'} \cdot \frac{\partial a_2'}{\partial \eta_1'} \dots$$

ist. Diese Zahl ist also

$$(50) \quad v = \mathcal{V} f(t, a_1', a_2' \dots) d a_1' d a_2' \dots \frac{s' d x'}{\int s' d x'}$$

Hierbei wurde vorausgesetzt, daß unter den Molekülen von der Beschaffenheit (C) die verschiedenen Phasen während der Zeit τ gerade so verteilt sind, wie während der Zeit Δt , daß also nicht immer die Phase (D) gerade mit der Phase (E) koinzidiert oder ebensowenig die Phase (E) niemals oder besonders selten mit der (D) gleichzeitig stattfindet. Wenn die Schwingungsdauer der Moleküle von der Beschaffenheit (C) nicht kommensurabel ist mit der der Moleküle von der Beschaffenheit (B), so ist dies selbstverständlich. Wären jedoch diese beiden Schwingungsdauern für alle oder eine endliche Zahl von Molekülpaaren kommensurabel, so müßte dies als eine Eigenschaft der zu Anfang hergestellten Zustandsverteilung vorausgesetzt werden, welche sich dann für alle folgenden Zeiten erhalten würde. Der Ausdruck (50) gibt uns die Zahl der Moleküle im Volumen \mathcal{V} , für welche die Bedingungen (C) und (E) erfüllt sind, und wir wissen, daß alle diese und nur diese während Δt mit dem betrachteten Moleküle von der Beschaffenheit (B), das wir immer das Molekül (B) nannten, so zusammenstoßen, daß dabei die Bedingungen (C), (D), (E) und (F) erfüllt sind. Nun sind aber $f(t, a_1, a_2 \dots) d a_1 d a_2 \dots$ Moleküle von der Beschaffenheit (B) in der Volumeinheit; multiplizieren wir daher noch mit dieser Zahl, so erhalten wir $d n = v f(t, a_1, a_2 \dots) d a_1 d a_2 \dots$ für die Zahl der Molekülpaare, welche in der Volumeinheit während der Zeit Δt so zusammenstoßen, daß alle fünf Bedingungen (B), (C), (D), (E) und (F) erfüllt sind, also für die Zahl der Zusammenstöße von der Gattung (G) während dieser Zeit. Unter Berücksichtigung der Gleichungen (48), (49) und (50) erhalten wir für diese Zahl den Wert:

$$(51) \quad \left\{ \begin{aligned} d n &= \frac{f(t, a_1, a_2 \dots) f(t, a_1', a_2' \dots)}{\int s d x \int s' d x'} l^2 \gamma \sin \vartheta \sin \varepsilon d \vartheta d \omega \Delta t \\ &\times s d x d a_1 d a_2 \dots s' d x' d a_1' d a_2' \dots \end{aligned} \right.$$

Wenn die Werte der Größen

$$(J) \quad a_1, a_2 \dots a_1', a_2' \dots x, x', \vartheta, \omega$$

im Momente des Beginnes des Zusammenstoßes gegeben sind, so ist damit die Natur des Zusammenstoßes vollkommen charakterisiert; es können also die Werte derselben Größen im Momente des Endes jenes Zusammenstoßes berechnet werden. Es sollen diese Werte im Momente des Endes mit den entsprechenden großen Buchstaben bezeichnet werden. Es können also dann die Größen

$$(K) \quad A_1, A_2 \dots A_1', A_2' \dots X, X', \Theta, \Omega$$

als Funktionen der Variablen (J) ausgedrückt werden. Ich will den Inbegriff der Bedingungen (B), (C), (D), (E) und (F) kurz als die Bedingungen (G) bezeichnen. Alle Zusammenstöße, für welche die Werte der Variablen im Momente ihres Beginnes den Bedingungen (G) genügten, verlaufen in sehr ähnlicher Weise. Für dieselben werden daher auch im Momente des Endes die Werte der Variablen zwischen gewissen unendlich nahen Grenzen liegen. Wir wollen annehmen, für alle diese und nur diese Zusammenstöße sollen die Variablen im Momente des Endes zwischen

$$(H) \quad \left\{ \begin{aligned} &A_1 \text{ und } A_1 + d A_1, A_2 \text{ und } A_2 + d A_2 \dots A_1' \text{ und } A_1' + d A_1', \\ &A_2' \text{ und } A_2' + d A_2' \dots X \text{ und } X + d X, X' \text{ und } X' + d X', \\ &\Theta \text{ und } \Theta + d \Theta, \Omega \text{ und } \Omega + d \Omega \end{aligned} \right.$$

liegen.

Da die Größen (K) Funktionen der Variablen (J) sind, so können wir im Ausdrucke (51) statt einiger Differentiale der Größen (J) auch Differentiale der Größen (K) einführen; wir wollen z. B. statt der vier Differentiale $d x, d x', d \vartheta$ und $d \omega$ die Differentiale von A_1, A_2, A_1' und A_2' einführen, wobei ich übrigens bemerke, daß die vier Größen A_1, A_2, A_1', A_2' nur beispielsweise genommen wurden; wir könnten an ihre Stelle ebensogut vier andere der Größen (K) setzen. Wir erhalten dann

$$(52) \quad \left\{ \begin{aligned} d n &= \frac{f(a_1, a_2 \dots) f(a_1', a_2' \dots)}{\int s d x \cdot \int s' d x'} s s' s_1 l^2 \gamma \sin \vartheta \sin \varepsilon \Delta t d a_1 d a_2 \dots \\ &d a_1' d a_2' \dots d a_1' d A_1 d A_2 d A_3 d A_4, \end{aligned} \right.$$

wobei

$$\frac{1}{s_1} = \sum \pm \frac{\partial A_1}{\partial x} \cdot \frac{\partial A_2}{\partial x'} \cdot \frac{\partial A_1'}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial A_2'}{\partial \omega}$$

ist.

Dies ist die Zahl der Zusammenstöße, welche in der Volumeinheit während Δt so geschehen, daß vor denselben die Größen $\varphi_1, \varphi_2 \dots \varphi_e'$ zwischen den Grenzen (B) und (C) und außerdem nach denselben A_1, A_2, A_1' und A_2' zwischen

$$A_1 \text{ und } A_1 + dA_1 \dots A_2' \text{ und } A_2' + dA_2'$$

liegen. Lassen wir in diesem Ausdrucke $a_1, a_2 \dots a_e$ konstant und integrieren bezüglich $a_1', a_2' \dots a_e'$, A_1, A_2, A_1' und A_2' über alle möglichen Werte dieser Größen, so erhalten wir alle Zusammenstöße, welche in der Volumeinheit während Δt so geschehen, daß vor denselben die a für eines der zusammenstoßenden Moleküle zwischen den Grenzen (B) lagen, ohne daß hierzu noch irgend eine andere Bedingung hinzukäme. Diese Zahl ist also:

$$(53) \left\{ \begin{aligned} dn' &= da_1 da_2 \dots da_e \Delta t \int \int \dots \frac{f(t, a_1, a_2 \dots) f(t, a_1', a_2' \dots)}{f_s dx \cdot f_{s'} dx'} s' s_1 l^2 \gamma \\ &\times \sin \vartheta \sin \varepsilon da_1' da_2' \dots dA_1' dA_2'. \end{aligned} \right.$$

Durch jeden dieser Zusammenstöße wird die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit, für welche die a zwischen den Grenzen (B) liegen, also die Zahl $f(t, a_1, a_2 \dots) da_1 da_2 \dots da_e$ um eins vermindert; es ist also die Zahl dn' von $f(t, a_1, a_2 \dots) da_1 da_2 \dots$ zu subtrahieren; dann bleibt die Zahl der Moleküle übrig, für welche während Δt die Größen a nicht aufgehört haben, zwischen den Grenzen (B) zu liegen. Hierzu muß noch die Zahl der Zusammenstöße addiert werden, welche so geschehen, daß nicht vor, wohl aber nach denselben die Größen a zwischen den Grenzen (B) liegen. Sie heiße dN . Dann ist also

$$f(t, a_1, a_2 \dots) da_1 da_2 \dots da_e - dn' + dN$$

die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit, für welche zur Zeit $t + \Delta t$ die a zwischen den Grenzen (B) liegen. Es ist also

$$(54) \left\{ \begin{aligned} &f(t, a_1, a_2 \dots) da_1 da_2 \dots da_e - dn' + dN \\ &= f(t + \Delta t, a_1, a_2 \dots) da_1 da_2 \dots da_e. \end{aligned} \right.$$

Die Zahl dN kann in folgender Weise gefunden werden. Für die Anzahl der Zusammenstöße, welche in der Volum-

einheit während Δt so geschehen, daß bei Beginn derselben die Bedingungen (G) erfüllt sind, fanden wir oben den Ausdruck (51). Für alle diese erfüllen die Variablen im Momente des Endes die Bedingungen (H). Wir brauchen in diesem Ausdrucke bloß die kleinen Buchstaben mit den großen zu vertauschen, um die Zahl der Zusammenstöße zu finden, für welche die Werte der Variablen im Momente des Beginnes Bedingungen erfüllen, die sonst ganz identisch mit den Bedingungen (H) sind, nur daß die Plätze der Schwerpunkte beider Moleküle vertauscht erscheinen, deren Verbindungslinie also gleiche Richtung, aber den entgegengesetzten Sinn hat. Letztere Zahl ist also

$$(55) \left\{ \begin{aligned} dN &= \frac{f(t, A_1, A_2 \dots) f(t, A_1', A_2' \dots)}{f_S dX f_{S'} dX'} S S' l^2 \Gamma \sin \Theta \sin E \\ &\times d\Theta d\Omega \Delta t dXdA_1 dA_2 \dots dA_e dX' dA_1' dA_2' \dots dA_e', \end{aligned} \right.$$

wobei $S, S', E \dots$ aus $s, s', \varepsilon \dots$ gebildet werden, indem man darin die Variablen (J) mit den Variablen (K) vertauscht. Für alle diese Zusammenstöße aber werden umgekehrt die Werte der Variablen im Momente des Endes zwischen den Grenzen (G) liegen. Denn es ist klar, daß ein Zusammenstoß, für den im Momente des Beginnes die Bedingungen (G) erfüllt sind, gerade umgekehrt verläuft, wie einer, bei dem im Momente des Beginnes jene mit (H) analogen Bedingungen erfüllt sind. Während also für den ersteren Zusammenstoß im Momente des Endes die Bedingungen (H) erfüllt sind, so sind für den letzteren umgekehrt im Momente des Endes ähnliche wie die Bedingungen (G) erfüllt. Die Formel (55) gibt uns also die Zahl der Zusammenstöße, welche in der Volumeinheit während Δt so geschehen, daß im Momente des Endes derselben die Werte der Variablen den Bedingungen (G) genügen. Wir wollen zunächst wieder statt der Differentiale von X, X', Θ und Ω die von a_1, a_2, a_1', a_2' einführen, so erhalten wir

$$dN = \frac{f(t, A_1, A_2 \dots) f(t, A_1', A_2' \dots)}{f_S dX f_{S'} dX'} S S' S_1 l^2 \Gamma \sin \Theta \sin E \\ \times \Delta t dA_1 dA_2 \dots dA_e dA_1' \dots dA_e' da_1 da_2 da_1' da_2'.$$

In dieser Formel ist

$$\frac{1}{S_1} = \sum \pm \frac{\partial a_1}{\partial X} \cdot \frac{\partial a_2}{\partial X'} \cdot \frac{\partial a_1'}{\partial \Theta} \cdot \frac{\partial a_2'}{\partial \Omega},$$

wobei man sich bei Bildung der partiellen Differentialquotienten in der Funktionaldeterminante die a als Funktionen der als independent zu denkenden Größen (G) ausgedrückt denken muß. Führen wir außerdem noch statt der Differentiale von $A_3, A_4 \dots A_e, A_3' \dots A_e'$ die von $a_3, a_4 \dots a_e, a_3' \dots a_e'$ ein, so erhalten wir:

$$(56) \quad \left\{ \begin{aligned} dN &= \frac{f(t, A_1, A_2 \dots) f(t, A_1', A_2' \dots)}{\int S dX \int S' dX'} S S' S_1 \sigma l^2 \Gamma \sin \Theta \sin E \\ &\times \Delta t da_1 da_2 \dots da_e' dA_1 dA_2 dA_1' dA_2', \end{aligned} \right.$$

wobei

$$\sigma = \sum \pm \frac{\partial A_3}{\partial a_3} \cdot \frac{\partial A_4}{\partial a_4} \dots \frac{\partial A_e}{\partial a_e},$$

in welcher Funktionaldeterminante $A_3, A_4 \dots A_e$ als Funktionen der als independent zu betrachtenden Variablen $a_1, a_2 \dots a_e, A_1, A_2, A_1', A_2'$ anzusehen sind. In dem Ausdrucke (56) wollen wir uns alle Größen als Funktionen von

$$a_1, a_2 \dots a_e, a_1' \dots a_e', A_1, A_2, A_1', A_2'$$

ausgedrückt denken. Ferner betrachten wir $a_1, a_2 \dots a_e$ als konstant und integrieren bezüglich $a_1', a_2' \dots a_e'$ über alle möglichen Werte dieser Größen. Dadurch erhalten wir die Anzahl der Zusammenstöße, nach denen für eines der stoßenden Moleküle die Größen a zwischen den Grenzen (B) liegen, während sonst alles beliebig ist; also genau die mit dN' bezeichnete Größe. Es ist also

$$(57) \quad \left\{ \begin{aligned} dN' &= da_1 da_2 \dots da_e \Delta t \iint \dots \frac{f(t, A_1 \dots) f(t, A_1' \dots)}{\int S dX \int S' dX'} S S' S_1 \sigma l^2 \\ &\times \Gamma \sin \Theta \sin E da_1' da_2' \dots da_e' dA_1 dA_2 dA_1' dA_2'. \end{aligned} \right.$$

Wir wollen nun die rechte Seite der Gleichung (54) nach Potenzen von Δt entwickeln und bei der ersten Potenz stehen bleiben, was für sehr kleine Δt gestattet ist. Sie geht dann über in

$$(58) \quad \frac{\partial f(t, a_1, a_2 \dots)}{\partial t} da_1 da_2 \dots da_e \Delta t = -dn' + dN'.$$

Bevor ich hier die Werte von dn' und dN' substituieren, will ich noch an eine Relation erinnern, welche ich bereits in meiner Abhandlung „Über das Wärmegleichgewicht mehr-

atomiger Gasmoleküle“ (Sitzungsber. d. Wiener Akad. Bd. 63)¹⁾ bewiesen habe. Die in jener Abhandlung entwickelte Gleichung (19) lautet nämlich nach Einführung unserer Bezeichnungsweise:

$$\begin{aligned} \gamma \sin \vartheta \sin \varepsilon d\xi_1 d\eta_1 \dots d\xi_{r-1} d\eta_{r-1} \dots dw_r d\vartheta d\omega \\ = \Gamma \sin \Theta \sin E d\xi_1 dH_1 \dots d\Omega, \end{aligned}$$

wenn $\xi_1, H_1 \dots$ die Werte von $\xi_1, \eta_1 \dots$ im Momente des Endes des Zusammenstoßes bezeichnen. Führen wir in diese Gleichung zunächst $a_1, a_2 \dots a_e, x, x'$ statt $\xi_1, \eta_1 \dots w_r$ ein, so geht sie über in

$$\begin{aligned} s s' \gamma \sin \vartheta \sin \varepsilon da_1 da_2 \dots da_e' dx dx' d\vartheta d\omega \\ = S S' \Gamma \sin \Theta \sin E dA_1 dA_2 \dots dA_e' dX dX' d\Theta d\Omega, \end{aligned}$$

wobei s und S dieselben Bedeutungen wie früher haben. Führen wir ferner links dA_1, dA_2, dA_1', dA_2' statt $dx, dx', d\vartheta, d\omega$ ein, und ähnlich rechts, so erhalten wir

$$\begin{aligned} s s' s_1 \gamma \sin \vartheta \sin \varepsilon da_1 da_2 \dots da_e' dA_1 dA_2 dA_1' dA_2' \\ = S S' S_1 \Gamma \sin \Theta \sin E dA_1 dA_2 \dots dA_e' da_1 da_2 da_1' da_2'. \end{aligned}$$

Führen wir auf der rechten Seite dieser Gleichung statt der Differentiale von $A_3, A_4 \dots A_e, A_3' \dots A_e'$ wieder die von $a_3, a_4 \dots a_e, a_3' \dots a_e'$ ein, so können wir durch alle Differentiale wegdividieren, und es bleibt uns nur noch:

$$(59) \quad s s' s_1 \gamma \sin \vartheta \sin \varepsilon = S S' S_1 \Gamma \sigma \sin \Theta \sin E \dots$$

Nun wollen wir die Werte (53) und (57) für dn' und dN' in die Gleichung (58) substituieren. Dividieren wir dabei durch $da_1 da_2 \dots da_e \Delta t$ weg, ziehen die beiden Integrale rechts in ein einziges zusammen, und beachten endlich noch die Gleichung (59) so ergibt sich

$$(60) \quad \left\{ \begin{aligned} &\frac{\partial f(t, a_1, a_2 \dots a_e)}{\partial t} \\ &= \iint \dots \left[\frac{f(t, A_1, A_2 \dots) f(t, A_1', A_2' \dots)}{\int S dX \int S' dX'} - \frac{f(t, a_1, a_2 \dots) f(t, a_1', a_2' \dots)}{\int s dx \int s' dx'} \right] \\ &\times s s' s_1 l^2 \gamma \sin \vartheta \sin \varepsilon da_1' da_2' \dots da_e' dA_1 dA_2 dA_1' dA_2', \end{aligned} \right.$$

und dies ist als die Grundgleichung anzusehen, welche die Veränderung der Funktion $f(t, a_1, a_2 \dots)$ mit wachsender Zeit bestimmt. Alle Größen hat man sich hier als Funktionen der

¹⁾ Nr. 18 dieses Bandes.

$2\rho + 4$ den Zusammenstoß (außer seiner absoluten Lage im Raume) vollkommen bestimmenden Größen $a_1 a_2 \dots a_\rho \dots a_1' \dots a_\rho'$ $A_1 A_2 A_1' A_2'$ ausgedrückt zu denken. $\int S dX$ ist die Größe, welche man erhält, wenn man $\int s dx$ als Funktion dieser $2\rho + 4$ Variablen ausdrückt; dann die kleinen und großen Buchstaben vertauscht, und schließlich wieder die $A_3 A_4 \dots$ als Funktionen der $2\rho + 4$ Variablen ausdrückt, ebenso $\int S dX'$. Man sieht sofort, daß diese Veränderung gleich Null ist, sobald der Ausdruck in der eckigen Klammer für alle Werte der Variablen verschwindet; denn dann verschwindet notwendig auch das Integral, und dies ist nichts anderes, als was ich schon in der bereits zitierten Abhandlung über das Wärmegleichgewicht zwischen mehratomigen Gasmolekülen in einer etwas anderen Form gefunden. Allein hiermit ist noch nicht bewiesen, daß das Integral der linken Seite der Formel (60) nur verschwinden kann, wenn der Ausdruck unter dem Integralzeichen für alle Werte der Variablen verschwindet. Es könnte vielmehr das Integral auch verschwinden, wenn der Ausdruck unter dem Integralzeichen bald positiv, bald negativ würde. Um diesen letzteren Beweis zu liefern, verfahren wir ganz in derselben Weise, wie wir dies früher in der Theorie des Verhaltens einatomiger Gasmoleküle taten. Da die Funktionaldeterminante s nur eine Funktion von $x, a_1 a_2 \dots a_\rho$ ist, und die Grenzen des Integrals $\int s dx$ nur von den a abhängen, so folgt, daß letzteres Integral eine Funktion von $a_1, a_2 \dots a_\rho$ ist. Es ist daher $f(t, a_1, a_2 \dots) / \int s dx$ eine Funktion von $t, a_1, a_2 \dots a_\rho$, und wir wollen setzen:

$$(61) \quad \frac{f(t, a_1, a_2 \dots a_\rho)}{\int s dx} = \varphi(t, a_1, a_2 \dots a_\rho).$$

Ferner werde zur Abkürzung

$$ss' s_1 l^2 \gamma \sin \vartheta \sin \varepsilon = p$$

gesetzt. Dann können wir die Gleichung (13) etwas kürzer so schreiben:

$$(62) \quad \begin{cases} \frac{\partial \varphi(t, a_1, a_2 \dots)}{\partial t} \int s dx = \iint \dots [\varphi(t, A_1, A_2 \dots) \varphi(t, A_1', A_2' \dots) \\ - \varphi(t, a_1, a_2 \dots) \varphi(t, a_1', a_2' \dots)] p da_1' da_2' \dots da_\rho' dA_1 dA_2 dA_1' dA_2' \dots \end{cases}$$

Die Größe p besitzt zwei Eigenschaften, die wir später benutzen werden. Erstlich, sie ist symmetrisch bezüglich der

Variablen $a_1, a_2 \dots a_\rho, A_1, A_2$ und $a_1', a_2' \dots a_\rho', A_1', A_2'$, d. h. sie ändert ihren Wert nicht, wenn man gleichzeitig a_1' mit a_1 und umgekehrt; a_2' mit a_2 und umgekehrt usw. vertauscht. Denn hierdurch schreibt man bloß dem zweiten der zusammenstoßenden Moleküle den Zustand zu, den vor der Vertauschung das erste hatte, und umgekehrt, und es ist klar, daß sich hierdurch relative Geschwindigkeit usw. beider Moleküle nicht ändert. Daß aber das Produkt ss' und die Größe s_1 ebenfalls in dieser Weise symmetrisch sind, lehrt der bloße Anblick der Ausdrücke für diese Größen. Zweitens, p ist notwendig positiv; denn die durch die Formel (52) dargestellte Zahl dn kann nicht anders als positiv sein; dieselbe enthält aber nebst p lauter positive Faktoren (die Differentiale setzen wir ebenfalls durchweg positiv voraus), folglich muß p ebenfalls positiv sein. Setzen wir jetzt

$$(63) \quad E = \iint \dots \varphi(t, a_1, a_2 \dots) \cdot \int s dx \cdot \log \varphi(t, a_1, a_2 \dots) da_1 da_2 \dots da_\rho,$$

wobei \log wieder den natürlichen Logarithmus bezeichnet und die Integrationen über alle möglichen Werte der a zu erstrecken sind, so daß also E nur mehr eine Funktion der Zeit ist, und suchen den Differentialquotienten von E nach der Zeit t . Da die Grenzen der Integrale, durch welche E bestimmt ist, t nicht enthalten, so finden wir dE/dt , indem wir unter dem Integralzeichen nach t differenzieren, und zwar bloß insofern die Größen unter dem Integralzeichen t explizit enthalten, denn die a sind nichts anderes als die Variablen, nach denen integriert werden soll. Wir wissen, daß $\int s dx$ die Zeit auch nicht enthält; dieselbe ist also nur in $\varphi(t, a_1, a_2 \dots)$ enthalten. Berücksichtigen wir noch, daß

$$\iint \dots \varphi(t, a_1, a_2 \dots) \cdot \int s dx \cdot da_1 da_2 \dots da_\rho$$

die Gesamtzahl der Moleküle in der Volumeinheit, also sein Differentialquotient nach t gleich Null ist, so erhalten wir

$$\frac{dE}{dt} = \iint \dots \frac{\partial \varphi(t, a_1, a_2 \dots)}{\partial t} \log \varphi(t, a_1, a_2 \dots) \cdot \int s dx \cdot da_1 da_2 \dots da_\rho.$$

Substituieren wir hier für $\partial \varphi(t, a_1, a_2 \dots) / \partial t$ seinen Wert aus Gleichung (62) und setzen kürzweiliger

$$\varphi(t, a_1, a_2 \dots) = \varphi; \quad \varphi(t, a_1', a_2' \dots) = \varphi'; \quad \varphi(t, A_1, A_2 \dots) = \Phi; \\ \varphi(t, A_1', A_2' \dots) = \Phi',$$

so ergibt sich

$$(64) \left\{ \frac{dE}{dt} = \iiint \dots \log \varphi \cdot [\Phi \Phi' - \varphi \varphi'] p da_1 da_2 \dots da_\rho da_1' \dots da_\rho' dA_1 dA_2 dA_1' dA_2' \right.$$

In dem bestimmten Integrale, welches die rechte Seite der Gleichung (64) bildet, können wir wieder die Variablen, nach denen zu integrieren ist, bezeichnen wie wir wollen. Wir können also z. B. $a_1 a_2 \dots A_2$ mit $a_1' a_2' \dots A_2'$ und umgekehrt vertauschen. Dadurch ändert sich weder p noch die Größe in der eckigen Klammer, nur $\log \varphi$ verwandelt sich in $\log \varphi'$, und wir erhalten also, wenn wir zum Schlusse auch noch die Integrationsordnung umkehren, so daß wieder in der alten Reihenfolge integriert wird:

$$(65) \frac{dE}{dt} = \iiint \dots \log \varphi' [\Phi \Phi' - \varphi \varphi'] p da_1 da_2 \dots da_\rho' dA_1 dA_2 dA_1' dA_2'.$$

Nun wollen wir diejenigen a , welche in Formel (64) mit den kleinen lateinischen Buchstaben bezeichnet wurden, mit den großen und umgekehrt bezeichnen, so erhalten wir:

$$(66) \frac{dE}{dt} = \iiint \dots \log \Phi [\varphi \varphi' - \Phi \Phi'] P dA_1 dA_2 \dots dA_\rho' da_1 da_2 da_1' da_2',$$

wobei $P = SS' S_1 l^2 \Gamma \sin \Theta \sin E$ ist. Man erhält also P , indem man p als Funktion der $2\rho + 4$ Größen $a_1 a_2 \dots a_\rho A_1 \dots A_2'$ ausdrückt und dann die großen und kleinen Buchstaben vertauscht. Nun wissen wir aber, daß $A_3 A_4 \dots A_\rho A_3' \dots A_\rho'$ als Funktionen von $a_1 a_2 \dots a_\rho A_1 A_2 A_1'$ und A_2' ausgedrückt werden können. Wir können also in der Formel (66) statt der Differentiale von $A_3 A_4 \dots A_\rho A_3' A_4' \dots A_\rho'$ wieder die von $a_3 a_4 \dots a_\rho a_3' \dots a_\rho'$ einführen, was natürlich wieder bloß eine rein formelle Veränderung ist. Wir können ja unter dem Integralzeichen statt der Variablen, nach denen die Integration zu geschehen hat, beliebige andere Funktionen derselben einführen, folglich auch, wenn wir wollen, diejenigen, welche uns früher $a_3 a_4 \dots$ durch $A_3 A_4 \dots$ ausdrückten. Dadurch geht die Gleichung (66) über in

$$\frac{dE}{dt} = \iiint \dots \log \Phi [\varphi \varphi' - \Phi \Phi'] P \sigma da_1 da_2 \dots da_\rho' dA_1 dA_2 dA_1' dA_2',$$

oder wegen der Gleichung (59) in

$$(67) \frac{dE}{dt} = \iiint \dots \log \Phi [\varphi \varphi' - \Phi \Phi'] p da_1 da_2 \dots da_\rho' dA_1 dA_2 dA_1' dA_2'.$$

Die Integrationen sind in allen diesen Formeln über alle möglichen Werte der Variablen zu erstrecken. Vertauschen wir hier endlich wieder $a_1 a_2 \dots A_2$ mit $a_1' a_2' \dots A_2'$, so ergibt sich

$$(68) \frac{dE}{dt} = \iiint \dots \log \Phi' [\varphi \varphi' - \Phi \Phi'] p da_1 da_2 \dots da_\rho' dA_1 dA_2 dA_1' dA_2'.$$

Addieren wir nun die Gleichungen (64), (65), (67) und (68) und dividieren durch 4, so bekommen wir

$$\frac{dE}{dt} = \frac{1}{4} \iiint \dots \log \left(\frac{\varphi \varphi'}{\Phi \Phi'} \right) \cdot [\Phi \Phi' - \varphi \varphi'] p da_1 da_2 \dots da_\rho'.$$

Da nun p immer positiv ist, so folgt aus diesem Ausdrucke sofort wieder, daß dE/dt niemals positiv sein kann, also E selbst nur abnehmen oder konstant bleiben kann. Letzteres kann nur der Fall sein, wenn der Ausdruck in der eckigen Klammer also

$$(69) \varphi(t, a_1, a_2 \dots a_\rho) \cdot \varphi(t, a_1', a_2' \dots a_\rho') - \varphi(t, A_1, A_2 \dots A_\rho) \cdot \varphi(t, A_1', A_2' \dots A_\rho')$$

für alle Werte der Variablen verschwindet. Es kann daher die Zustandsverteilung nicht periodisch zwischen gewissen Grenzen hin und her schwanken, und für die Grenze, der sie sich mit wachsender Zeit nähert, muß der Ausdruck (69) allgemein verschwinden.

Die Bedeutung der eben vorgenommenen Transformation der Gleichung (64) kann wie im Falle einatomiger Gasmoleküle durch Zerlegung des Integrals in eine Summe veranschaulicht werden. Setzen wir etwa

$$a_1 = b_1 \varepsilon, a_2 = b_2 \varepsilon \dots a_\rho = b_\rho' \varepsilon, A_1 = B_1 \varepsilon \dots,$$

wobei ε eine beliebige sehr kleine Größe, die b aber ganze Zahlen sind; ferner

$$\varphi(t, a_1, a_2 \dots) = w_{b_1, b_2, \dots}, \int s dx = v_{b_1, b_2, \dots}, \varepsilon^{\rho+4} p = D_{B_1, B_2, \dots, B_1', B_2', \dots}^{b_1, b_2, \dots, b_1', b_2', \dots}.$$

Da D von allen Variablen abhängt, so müssen ihm $2\rho + 4$ Indizes gegeben werden; die übrigen Indizes wurden ihm der Symmetrie wegen beigelegt. Die v sind Konstanten, deren Wert im allgemeinen von den Indizes abhängt; die w sind Funktionen der Zeit. Das System der gewöhnlichen Differentialgleichungen, welche dann an die Stelle der Gleichung (64) treten, ist dann folgendes:

$$(70) \quad \left\{ \begin{aligned} v_{b_1, b_2, \dots} \frac{dw_{b_1, b_2, \dots}}{dt} &= \sum D_{B_1, B_2, \dots, B'_1, B'_2, \dots}^{b_1, b_2, \dots, b'_1, b'_2, \dots} \\ & [w_{B_1, B_2, \dots} w_{B'_1, B'_2, \dots} - w_{b_1, b_2, \dots} w_{b'_1, b'_2, \dots}]. \end{aligned} \right.$$

Die Summation ist über alle möglichen Werte der $b'_1, b'_2, \dots, B_1, B_2, \dots$ zu erstrecken. In der Gleichung (70) selbst können b_1, b_2, \dots, b_e die verschiedensten Werte haben; sie repräsentiert uns daher ein System vieler Differentialgleichungen. Die Gleichung (59) lautet in unserer gegenwärtigen Bezeichnungweise

$$D_{B_1, B_2, \dots, B'_1, B'_2, \dots}^{b_1, b_2, \dots, b'_1, b'_2, \dots} = D_{B'_1, B'_2, \dots, B_1, B_2, \dots}^{b_1, b_2, \dots, b'_1, b'_2, \dots} = D_{b_1, b_2, \dots, b'_1, b'_2, \dots}^{B_1, B_2, \dots, B'_1, B'_2, \dots}$$

und man findet aus derselben und dem Gleichungssystem (70) leicht, daß der Differentialquotient von

$$\sum v_{b_1, b_2, \dots} w_{b_1, b_2, \dots} \log w_{b_1, b_2, \dots}$$

niemals positiv sein kann. Die Summation in diesen letzten Ausdrücke ist über alle möglichen Werte von b_1, b_2, \dots, b'_e zu erstrecken. Diese Größe nimmt also beständig ab, bis

$$w_{b_1, b_2, \dots} w_{b'_1, b'_2, \dots} = w_{B_1, B_2, \dots} w_{B'_1, B'_2, \dots}$$

ist für alle möglichen Werte von b_1, b_2, \dots, b'_e und für alle mit diesen vereinbaren Werte von B_1, B_2, B'_1, B'_2 . Denn D kann für keine Gruppe von Indizes, der mögliche Zustände der Moleküle entsprechen, gleich Null werden. Es müßte ja sonst ein Zusammenstoß die Wahrscheinlichkeit Null haben. Die durch die Gleichung (63) gegebene Größe E können wir noch etwas anders schreiben. Wir sahen, daß

$$f(t, a_1, a_2, \dots) da_1 da_2 \dots da_e \frac{sdx}{\int sdx} = \varphi(t, a_1, a_2, \dots, a_e) da_1 da_2 \dots da_e \cdot sdx$$

zur Zeit t die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit ist, für welche die Bedingungen (B) und (D) erfüllt sind. Führen wir statt der Differentiale von a_1, a_2, \dots, a_e die von $\xi_1, \eta_1, \dots, \zeta_{r-1}, u_1, v_1, \dots, w_r$ ein, so geht dieser Ausdruck über in

$$\varphi(t, a_1, a_2, \dots, a_e) d\xi_1 d\eta_1 \dots d\zeta_{r-1} du_1 \dots dw_r.$$

Denken wir uns jetzt wieder a_1, a_2, \dots, a_e durch $\xi_1, \eta_1, \dots, w_r$ ausgedrückt, so wird φ eine Funktion der letzten Variablen. Es gehe $\varphi(t, a_1, a_2, \dots, a_e)$ in $F(t, \xi_1, \eta_1, \dots, w_r)$ über, so daß also

$$F \cdot d\xi_1 d\eta_1 \dots d\zeta_{r-1} du_1 \dots dw_r$$

die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit ist, für welche

ξ_1 zwischen ξ_1 und $\xi_1 + d\xi_1 \dots w_r$ zwischen w_r und $w_r + dw_r$ liegt. Den Ausdruck für E können wir dann schreiben

$$E = \iint \dots F \log F s dx da_1 da_2 \dots da_e,$$

oder wenn wir auch die Differentiale von $\xi_1, \eta_1, \dots, w_r$ einführen

$$(71) \quad E = \iint \dots F \log F d\xi_1 d\eta_1 \dots d\zeta_{r-1} du_1 \dots dw_r.$$

Ich bemerke noch, daß die Rechnung in derselben Weise geführt werden kann, wenn im Raume R mehrere Gattungen von Molekülen vorhanden sind. Bezeichnen wir die entsprechenden Größen für die zweite Gattung von Molekülen durch Beifügung eines Sternes usw., so kann dann die Größe

$$E = \iint \dots F \log F d\xi_1 d\eta_1 \dots dw_r + \iint \dots F^* \log F^* d\xi_1^* d\eta_1^* \dots dw_r^* +$$

usw. niemals zunehmen.

V. Die Moleküle machen von einem Zusammenstoße bis zum nächsten nicht sehr viele Schwingungen.

Im vorigen Abschnitte machte ich die Annahme, daß jedes Molekül von einem Zusammenstoße bis zum nächsten sehr viele Schwingungen macht. Es läßt sich jedoch auch, wenn dies nicht der Fall ist, mit Leichtigkeit beweisen, daß die durch die Gleichung (71) definierte Größe E nicht zunehmen kann. Es ist hier bequemer, wenn wir die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit, für welche zur Zeit t die Variablen $\xi_1, \eta_1, \dots, w_r$ zwischen den Grenzen

$$(L) \quad \xi_1 \text{ und } \xi_1 + d\xi_1 \dots w_r \text{ und } w_r + dw_r$$

liegen, mit $f(t, \xi_1, \eta_1, \dots, w_r) d\xi_1 d\eta_1 \dots dw_r$ bezeichnen; f sei also jetzt dieselbe Funktion, welche im vorigen Abschnitte F hieß. Es kann zunächst bewiesen werden, daß die Größe E durch die innere Bewegung der Atome in den Molekülen nicht verändert wird, daß sie also konstant bliebe, wenn die Moleküle nicht untereinander zusammenstießen. Es wären dann die Variablen $\xi_1, \eta_1, \dots, w_r$ durch die Differentialgleichungen be-

stimmt, welche wir die Bewegungsgleichungen eines Moleküls genannt haben. Infolge dieser Gleichungen sollen zur Zeit $t + \delta t$ die Variablen für diese und nur diese Moleküle, für die sie zur Zeit t zwischen den Grenzen (L) lagen, zwischen folgenden Grenzen liegen:

$$(M) \quad \xi_1' \text{ und } \xi_1' + d\xi_1' \dots w_r' \text{ und } w_r' + dw_r'$$

Ich habe bereits in der Abhandlung über das Wärmegleichgewicht zwischen mehratomigen Gasmolekülen gezeigt, daß man dann hat

$$d\xi_1' d\eta_1' \dots dw_r' = d\xi_1 d\eta_1 \dots dw_r.^1)$$

Fänden keine Zusammenstöße statt, so lägen zur Zeit $t + \delta t$ genau für jene Moleküle die Variablen zwischen den Grenzen (M), für welche sie zur Zeit t zwischen den Grenzen (L) lagen. Die Zahl der ersteren und letzteren Moleküle wäre daher gleich, weil beides ganz dieselben Moleküle wären. Nun ist aber die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit, für welche zur Zeit $t + \delta t$ die Variablen zwischen den Grenzen (M) liegen

$$f(t + \delta t, \xi_1' \dots w_r') d\xi_1' \dots dw_r';$$

die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit aber, für welche zur Zeit t die Variablen zwischen den Grenzen (L) liegen, ist

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

Es wäre also

$$f(t + \delta t, \xi_1' \dots w_r') d\xi_1' \dots dw_r' = f(t, \xi_1 \dots w_r) d\xi_1 \dots dw_r.$$

(Wir setzen hier wieder voraus, daß die Zustandsverteilung eine gleichförmige an allen Stellen des Gases sei.) Mit Rücksicht auf die Gleichung (72) erhalten wir

$$f(t + \delta t, \xi_1' \dots w_r') = f(t, \xi_1 \dots w_r),$$

also auch

$$(73) \quad f' \log f' d\xi_1' d\eta_1' \dots dw_r' = f \log f d\xi_1 \dots dw_r,$$

wenn wir f für $f(t, \xi_1 \dots w_r)$; f' für $f(t + \delta t, \xi_1' \dots w_r')$ schreiben. Da die Gleichung (73) für jedes System von Differentialen besteht, so erhalten wir auch gleich Ausdrücke, wenn wir

¹⁾ Wenn man mit endlichen Größen rechnen will, lautet diese Gleichung

$$\lim_{\delta t} \frac{d\xi_1' d\eta_1' \dots dw_r'}{\delta t d\xi_1 d\eta_1 \dots dw_r} = 1.$$

beiderseits über alle möglichen Werte der Variablen integrieren. Es ist also

$$\iint \dots f' \log f' d\xi_1' \dots dw_r' = \iint \dots f \log f d\xi_1 \dots dw_r,$$

wobei beiderseits über alle möglichen Werte der Variablen zu integrieren ist, weshalb es gleichgültig ist, wie die Integrationsvariablen bezeichnet werden. Man könnte daher auch schreiben:

$$\begin{aligned} \iint \dots f(t + \delta t, \xi_1 \dots w_r) \log f(t + \delta t, \xi_1 \dots w_r) d\xi_1 \dots dw_r \\ = \iint \dots f \log f d\xi_1 \dots dw_r. \end{aligned}$$

Hier ist die Größe rechts der Wert des E zur Zeit $t + \delta t$, die links der Wert des E zur Zeit t . Beide sind also gleich. Die Größe E würde also ihren Wert gar nicht ändern, wenn sich die Atome der Moleküle ihren Bewegungsgleichungen gemäß bewegten, ohne daß die Moleküle untereinander zusammenstießen. Es handelt sich noch darum, zu finden, um wieviel sich die Größe E infolge der Zusammenstöße verändert. Wenn dann δt sehr klein genommen wird, so ist die Gesamtveränderung der Größe E die Summe der Einzelveränderungen. Bezeichnen wir den Zuwachs, welchen E durch die Zusammenstöße erfährt, mit δE , so ist zunächst

$$(74) \quad \delta E = \iint \dots \log f \delta f d\xi_1 \dots dw_r,$$

wobei δf der Zuwachs ist, den f während der Zeit δt durch die Zusammenstöße erfährt, so daß die Zahl (δN) der Moleküle, welche während der Zeit δt in der Volumeinheit den Zustand (L) durch die Zusammenstöße gewinnen, um $\delta f d\xi_1 d\eta_1 \dots dw_r$ größer ist als die Zahl (δn) der Moleküle, welche während derselben Zeit durch die Zusammenstöße diesen Zustand verlieren, daß also

$$(75) \quad \delta N - \delta n = \delta f d\xi_1 d\eta_1 \dots dw_r$$

ist. Ein Molekül hat den Zustand (L), ist dabei ein abgekürzter Ausdruck statt des längeren: Die den Zustand bestimmenden Variablen $\xi_1 \eta_1 \dots w_r$ liegen für dieses Molekül zwischen den Grenzen (L). Ich nehme wieder an, der Zusammenstoß zweier Moleküle beginne, wenn die Schwerpunkte derselben in die Distanz l gelangen. Der Winkel zwischen der Verbindungs-

linie beider Schwerpunkte und der x -Achse heiße wieder ϑ , der zwischen der xy -Ebene und einer parallel jener Verbindungslinie durch die x -Achse gelegten Ebene ω . Dann ist die Zahl der Zusammenstöße in der Volumeinheit während der Zeit δt , für welche im Momente des Beginnes die Variablen ϑ und ω

(N) zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$, ω und $\omega + d\omega$,

ferner die Variablen $\xi_1 \eta_1 \dots w_r$ für das eine stoßende Molekül zwischen den Grenzen (L), für das andere aber zwischen irgendwelchen anderen Grenzen, z. B.

(P) ξ_1' und $\xi_1' + d\xi_1' \dots w_r'$ und $w_r' + dw_r'$

liegen,

$$f d\xi_1 \dots dw_r f' d\xi_1' \dots dw_r' g l^2 \sin \vartheta d\vartheta d\omega \delta t,$$

wobei g die relative Geschwindigkeit der Schwerpunkte der Moleküle ist. Für alle diese und nur diese Moleküle sollen im Momente des Endes des Stoßes ϑ und ω zwischen den Grenzen

(N*) Θ und $\Theta + d\Theta$, Ω und $\Omega + d\Omega$,

ferner die Variablen $\xi_1, \eta_1 \dots w_r$ für das erste Molekül zwischen den Grenzen

(L*) Ξ_1 und $\Xi_1 + d\Xi_1 \dots W_r$ und $W_r + dW_r$,

für das andere aber zwischen den Grenzen

(P*) Ξ_1' und $\Xi_1' + d\Xi_1' \dots W_r'$ und $W_r' + dW_r'$

liegen. Durch jeden dieser Zusammenstöße verliert ein Molekül den Zustand (L). Im ganzen verlieren daher in der Volumeinheit während der Zeit δt

$$\delta n = f d\xi_1 \dots dw_r \delta t \iint \dots f' d\xi_1' \dots dw_r' g l^2 \sin \vartheta d\vartheta d\omega$$

Moleküle den Zustand (L), wobei wieder die Integrationen über alle möglichen Werte der Differentiale zu erstrecken sind. Die Anzahl der Zusammenstöße, welche während der Zeit δt in der Volumeinheit so geschehen, daß im Momente ihres Beginnes die Variablen zwischen den Grenzen (L*), (N*) und (P*) liegen, ist

$$(76) \delta v = F d\Xi_1 \dots dW_r F' d\Xi_1' \dots dW_r' G l^2 \sin \Theta d\Theta d\Omega \delta t.$$

Für alle diese Zusammenstöße liegen die Variablen im Momente des Endes zwischen den Grenzen (L), (N) und (P), weil diese Zusammenstöße gerade umgekehrt wie die früher betrachteten verlaufen.¹⁾ Da die Variablen

(R) $\Xi_1 \dots W_r, \Xi_1' \dots W_r', \Theta, \Omega$

Funktionen von

(Q) $\xi_1 \dots w_r, \xi_1' \dots w_r', \vartheta, \omega$

sind, so kann man in den Ausdruck (76) statt der ersteren auch die letzteren Variablen einführen. Es wird dann

$$G \sin \Theta d\Xi_1 \dots dW_r' d\Theta d\Omega = g \sin \vartheta d\xi_1 \dots dw_r' d\vartheta d\omega,$$

wie aus dem allgemeinen Theoreme folgt, das ich im zweiten Abschnitte meiner Abhandlung „Über das Wärmegleichgewicht zwischen mehratomigen Gasmolekülen“ bewiesen habe. Infolgedessen wird

$$(77) \delta v = F F' d\xi_1 \dots dw_r' \sin \vartheta g l^2 d\vartheta d\omega \delta t.$$

Im obigen wurde F, F', f' für $f(t, \Xi_1 \dots W_r), f(t, \Xi_1' \dots W_r')$ ($f(t, \xi_1 \dots w_r)$) geschrieben. G ist die Größe, die man erhält, wenn man in g die Variablen (Q) mit den Variablen (R) vertauscht. Im Ausdrucke (77) hat man sich überall die Variablen (R) als Funktionen der Variablen (Q) ausgedrückt zu denken. Integrieren wir denselben bezüglich $\xi_1' \dots w_r', \vartheta, \omega$ über alle möglichen Werte, so erhalten wir die Zahl aller Moleküle, welche in der Volumeinheit während der Zeiteinheit durch die Zusammenstöße den Zustand (L) gewinnen, also die Zahl, die schon früher mit δN bezeichnet wurde. Es ist also

$$\delta N = d\xi_1 \dots dw_r \delta t \iint \dots F F' g l^2 \sin \vartheta d\xi_1' \dots dw_r' d\vartheta d\omega.$$

Setzen wir diese Werte für δn und δN in die Gleichung (75) ein, so erhalten wir

$$\delta f = \delta t \iint \dots (F F' - f f') g l^2 \sin \vartheta d\xi_1' \dots dw_r' d\vartheta d\omega,$$

¹⁾ Natürlich sind beim Vergleich des Endzustandes eines Zusammenstoßes mit dem Anfangszustande eines anderen die Plätze der Schwerpunkte beider Moleküle zu vertauschen, weil sich dieselben zu Anfang gegeneinander, zu Ende aber voneinander bewegen.

und wenn wir dies in die Gleichung (74) substituieren,

$$\delta E = \delta t \iint \dots \log f(F'F' - ff') g l^2 \sin \vartheta d\xi_1 \dots dw_r d\xi_1' \dots dw_r' d\vartheta d\omega.$$

Die Verwechslung des ersten und zweiten der zusammenstoßenden Moleküle liefert, wie früher

$$\delta E = \delta t \iint \dots \log f'(F'F' - ff') g l^2 \sin \vartheta d\xi_1 \dots dw_r d\xi_1' \dots dw_r' d\vartheta d\omega.$$

Führen wir in den beiden letzten Gleichungen statt der Integrationsvariablen (Q) die Variablen (R) ein, was immer möglich ist, da man in einem bestimmten Integrale statt der Integrationsvariablen beliebige Funktionen derselben einführen kann, und vertauschen dann die großen und kleinen Buchstaben, was wieder erlaubt ist, da man in einem bestimmten Integrale die Variablen bezeichnen kann wie man will, so erhält man die beiden Gleichungen

$$\delta E = - \delta t \iint \dots \log F(F'F' - ff') g l^2 \sin \vartheta d\xi_1 \dots dw_r' d\vartheta d\omega,$$

$$\delta E = - \delta t \iint \dots \log F'(F'F' - ff') g l^2 \sin \vartheta d\xi_1 \dots dw_r d\vartheta d\omega.$$

(Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Variablen (R) dieselben Funktionen der (Q), wie umgekehrt die (Q) von den (R) sind.) Die Addition aller dieser vier Gleichungen aber liefert

$$\delta E = \frac{1}{4} \delta t \iint \dots \log \left(\frac{ff'}{F'F'} \right) \cdot (F'F' - ff') g l^2 \sin \vartheta d\xi_1 \dots dw_r d\vartheta d\omega,$$

woraus wieder ersichtlich ist, daß die Größe E durch die Zusammenstöße nur abnehmen kann, und da sie durch die Bewegung der Atome in den Molekülen nicht verändert wird, so folgt, daß sie auch im ganzen nur abnehmen kann.

Wenn die Zustandsverteilung zu Anfang der Zeit keine gleichförmige war, so enthält die Funktion f auch die Koordinaten x, y, z derjenigen Stelle des Gases, für welche sie die Geschwindigkeitsverteilung darstellt. Alsdann tritt an die Stelle von E ein etwas allgemeinerer Ausdruck. Wenn

$$f(t, x, y, z, \xi_1, \eta_1 \dots w_r) dx dy dz d\xi_1 \dots dw_r,$$

die Zahl der Moleküle ist, welche sich zur Zeit t im Volumenelemente $dx dy dz$ mit den Koordinaten x, y, z befinden, und für welche die den Zustand bestimmenden Variablen zwischen den Grenzen (L) liegen, so kann die Größe

$$(78) \quad E = \iint \dots f \log f \cdot dx dy dz d\xi_1 \dots dw_r,$$

nicht zunehmen. Um hierfür den Beweis zu liefern, wollen wir das Problem noch etwas allgemeiner auffassen. Gesetzt, wir hätten sehr viele Systeme materieller Punkte (Moleküle). Jedes derselben bestehe aus r materiellen Punkten $m_1 m_2 \dots m_r$ (die m sollen zugleich die Massen derselben sein). Die Masse m_1 sei für alle Systeme gleich; ebenso die Masse m_2 usw. x_1, y_1, z_1 seien die Koordinaten, u_1, v_1, w_1 die Geschwindigkeitskomponenten von m_1 . Analoge Bedeutung haben $x_2, y_2, z_2 \dots$; und zwar ist es gleichgültig, ob der Koordinatenanfangspunkt für die verschiedenen Systeme derselbe oder verschieden ist. Die Kräfte, welche auf irgend einen der materiellen Punkte wirken, seien solche Funktionen der Koordinaten $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2 \dots, z_r$, daß eine Kraftfunktion existiert, und zwar sei diese Kraftfunktion für alle Systeme dieselbe Funktion von $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2 \dots, z_r$. Bezeichnen wir dann wieder mit $f(t, x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2 \dots, w_r) dx_1 dy_1 \dots dw_r$ die Anzahl der Systeme, für welche die Variablen $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2 \dots, z_r, u_1 \dots w_r$ zwischen den Grenzen

$$(S) \quad x_1 \text{ und } x_1 + dx_1 \dots w_r \text{ und } w_r + dw_r,$$

liegen und setzen

$$(79) \quad E = \iint \dots f \log f dx_1 dy_1 \dots dw_r,$$

so kann genau wie früher bewiesen werden, daß sich die Größe E durch die Bewegung der materiellen Punkte der Systeme nicht ändert, solange zwischen denselben nur die inneren Kräfte des betreffenden Systems tätig sind. Es soll nun auch zwischen den materiellen Punkten verschiedener Systeme Wechselwirkung stattfinden, und zwar soll die zwischen je zwei Punkten tätige Kraft Funktion ihrer Entfernung sein und in der Richtung ihrer Verbindungslinie wirken. Die Bedingungen, wann die Wechselwirkung zweier verschiedener Systeme beginnt, sollen so sein, daß niemals (oder doch nur höchst selten) drei Systeme gleichzeitig in Wechselwirkung kommen. Sonst aber können sie beliebig sein. (Es kann, um ein Beispiel zu geben, die Wechselwirkung zweier Systeme eintreten, so oft ein materieller Punkt des einen irgend einem des anderen ungewöhnlich nahe kommt.) Die Anzahl der Paare von Systemen,

welche während der Zeit δt so in Wechselwirkung kommen, daß im Momente des Beginnes der Wechselwirkung die den Zustand bestimmenden Variablen für das eine System zwischen den Grenzen (S), für das andere aber zwischen den Grenzen

$$x_1' \text{ und } x_1' + dx_1' \dots w_r' \text{ und } w_r' + dw_r'$$

liegen, ist dann wieder

$$(80) \quad f(t, x_1 \dots w_r) f(t, x_1' \dots w_r') dx_1 \dots dx_r dx_1' \dots dx_r' \delta t \cdot \varphi.$$

φ ist eine Funktion der relativen Lage und der Geschwindigkeiten der Atome beider Systeme. Berücksichtigt man, daß diese Funktion wieder die allgemeine durch die Gleichung (19) meiner Abhandlung „Über das Wärmegleichgewicht mehratomiger Gasmoleküle“ ausgedrückte Eigenschaft besitzen muß, so kann man ganz wie früher beweisen, daß die Größe E durch die Wechselwirkung der verschiedenen Systeme nur abnehmen kann. Der Beweis kann auch geführt werden, wenn nicht alle Systeme gleich beschaffen sind, sondern wenn sie zwei oder mehreren Gattungen angehören, aber von jeder Gattung sehr viele Individuen vorhanden sind. (Man übersieht sofort, daß ein Gemisch von Gasmolekülen mit ungleichförmiger Geschwindigkeitsverteilung nur ein spezieller Fall hiervon ist.) Wenn die Kraftfunktion den Wert gz hat, findet man für einatomige Gasmoleküle

$$f = A e^{-h \left(gz + \frac{mc^2}{2} \right)}.$$

Die bekannten Formeln für das barometrische Höhenmessen, sowie alle aerostatischen erweisen sich also ebenfalls als spezielle Fälle der Formeln für das Wärmegleichgewicht.

VI. Auflösung der Gleichung (81) und Berechnung der Entropie.

Wir haben bewiesen, daß für mehratomige Gasmoleküle im Falle des Gleichgewichtes der lebendigen Kraft der Ausdruck (69) verschwinden muß, daß also für dasselbe

$$(81) \quad \varphi(a_1, a_2 \dots) \varphi(a_1', a_2' \dots) - \varphi(A_1 A_2 \dots) \varphi(A_1' A_2' \dots) = 0$$

sein muß für alle möglichen Werte der Variablen

$$(82) \quad a_1 a_2 \dots a_1' a_2' \dots A_1 A_2 \dots A_1' A_2' \dots A_1'.$$

Es handelt sich noch darum, eine Funktion φ zu finden, welche diese Gleichung erfüllt. Es ist klar, daß, wenn λ die gesamte in einem Moleküle enthaltene lebendige Kraft und Arbeit, A und h Konstanten sind, der Wert $\varphi = A e^{-h\lambda}$ notwendig die Gleichung (81) erfüllt. Es ist dies die Lösung des Problems, welche ich schon in der Abhandlung „Über das Wärmegleichgewicht mehratomiger Gasmoleküle“ fand. Allein es wäre noch der Beweis zu liefern, daß dies die einzig mögliche Lösung der Gleichung (81) ist. Während dieser Beweis für einatomige Gasmoleküle der allerleichteste Schritt ist, so ist er hier unstreitig der schwierigste, da es hier nicht möglich ist, die verschiedenen Gleichungen, welche die Werte der Variablen vor und nach dem Stoße miteinander verbinden, wirklich allgemein anzugeben. Doch läßt sich wenigstens für zweiatomige Moleküle unter Voraussetzung einer bestimmten Art der Wechselwirkung der Moleküle während des Zusammenstoßes beweisen, daß es die einzig mögliche Lösung ist. Nehmen wir an, jedes Molekül bestehe aus zwei Atomen. r sei ihre Distanz, $(m/2)\chi(r)$ die Kraft, mit der sie sich anziehen, wenn das Molekül mit keinem anderen im Zusammenstoße begriffen ist, so daß $(m/2)\chi(r)$ die Kraftfunktion ist. Damit die Formeln nicht zu weitläufig werden, nehme ich an, daß alle Atome gleiche Massen haben (der allgemeinere Fall kann dann sofort in ganz analoger Weise berechnet werden). Die Summe des Wertes der Kraftfunktion und der lebendigen Kraft beider Atome eines Moleküls bleibt von einem Zusammenstoße bis zum nächsten konstant. Bezeichnen wir die Größe, welche man erhält, wenn man diese Summe mit der halben Masse eines Atoms dividiert, mit a , das vierfache Geschwindigkeitsquadrat des Schwerpunktes des Moleküls mit b , und den vierfachen Flächenraum, den der vom Schwerpunkte zu einem Atome gezogene Radiusvektor in der Zeiteinheit zurücklegt, mit c , so sind a , b , c die einzigen die Natur der Atombahn bestimmenden Integrationskonstanten. Die übrigen bestimmen bloß deren Lage im Raume. Man kann durch die Verbindungslinie der beiden Moleküle eine Ebene so legen, daß die Geschwindigkeitskomponente w senkrecht zu dieser Ebene für beide Atome gleich ist. Diese Ebene soll die Bahnebene heißen. α sei ihr Winkel mit irgend einer fixen Ebene, β der

Winkel zwischen ihrer Durchschnittslinie mit der fixen Ebene und einer in der fixen Ebene gezogenen fixen Geraden. γ sei der Winkel, welchen diejenige Geschwindigkeitskomponente des Schwerpunktes des Moleküls, welche parallel der Bahnebene ist, δ der Winkel, welchen die Apsidenlinie der Bahnkurve der Atome bei ihrer Bewegung um den Schwerpunkt mit der Durchschnittslinie der Bahnebene und der fixen Ebene einschließen. Das Gas sei nach allen Richtungen gleich beschaffen; von einem Zusammenstoße eines Moleküls bis zum nächsten sollen sehr viele Maxima und Minima der Entfernung seiner Atome (Apsidenstellungen) eintreten. Endlich soll der Winkel zweier sich folgender Apsidenlinien in keinem rationalen Verhältnisse zu π stehen (mit Ausnahme unendlich weniger spezieller Bahnformen). Dann sind $a, b, c, w, \alpha, \beta, \gamma, \delta$ die im vorigen Abschnitte mit a_1, a_2, \dots, a_ρ bezeichneten Integrationskonstanten, r ist gleich 2, $\rho = 6r - 4 = 8$, die Größe $\varphi(a_1, a_2, \dots, a_\rho) da_1 \dots da_\rho$ muß dann die Form

$$\varphi(a, b, c, w) \sin \alpha da db dc dw d\alpha d\beta d\gamma d\delta$$

haben. Infolge der Gleichberechtigung aller Richtungen im Raume kann φ die Winkel α, β, γ nicht enthalten. Infolge unserer Annahme über die Apsidenlinien sind auch alle Werte des δ gleichberechtigt. Wir wollen jetzt bloß solche Zusammenstöße der Betrachtung unterziehen, bei denen w und die Bahnebene für beide zusammenstoßende Moleküle identisch sind. Die Gleichung (81) muß für alle Zusammenstöße, also auch für diese gelten. Nun wird aber α durch die Zusammenstöße nicht verändert, die Gleichung (81) verwandelt sich daher in

$$(83) \varphi(a, b, c, w) \cdot \varphi(a', b', c', w) = \varphi(A, B, C, w) \cdot \varphi(A', B', C', w).$$

Wir wollen noch eine spezielle Annahme über die Wechselwirkung zweier Moleküle während des Zusammenstoßes machen. Der Stoß zweier Moleküle soll darin bestehen, daß ein Atom des einen Moleküls sich mit einem des anderen wie elastische Kugeln stößt. (Wir bezeichnen die zusammenstoßenden Atome als die ersten der betreffenden Moleküle.) Legen wir jetzt parallel der Verbindungslinie der Centra der stoßenden Atome im Momente des Stoßes eine fixe x -Achse (jene Verbindungslinie soll in die Bahnebene fallen) und senkrecht darauf aber parallel der Bahnebene eine fixe y -Achse. Im Momente des

Beginnes des Zusammenstoßes seien u, v die Geschwindigkeitskomponenten des ersten Atoms des ersten der beiden stoßenden Moleküle in der Richtung dieser beiden Koordinatenachsen; ξ, η die Koordinaten desselben bezüglich eines Systems, das seinen Ursprung im Schwerpunkte des Moleküls hat, und dessen Achsen parallel unseren fixen sind. u_1, v_1 seien die Geschwindigkeitskomponenten des zweiten Atoms des ersten Moleküls. Die Bezeichnung der auf das andere Molekül und auf den Moment des Endes des Zusammenstoßes bezüglichen Größen leiten wir hieraus in der immer gebrauchten Weise ab. Dann ist

$$(84) \begin{cases} a = u^2 + v^2 + u_1^2 + v_1^2 + 2w^2 + \chi, \\ b = (u + u_1)^2 + (v + v_1)^2 + 4w^2, \\ a' = u'^2 + v'^2 + u_1'^2 + v_1'^2 + 2w'^2 + \chi', \\ b' = (u' + u_1')^2 + (v' + v_1')^2 + 4w'^2. \end{cases}$$

Durch den Zusammenstoß kehren sich bloß die x -Komponenten der Geschwindigkeit der stoßenden Atome um; es ist also $U = u'$, $U' = u$; alle anderen großen Buchstaben haben denselben Wert wie die entsprechenden kleinen. Es ist also

$$(85) \begin{cases} A = u^2 + v^2 + u_1^2 + v_1^2 + 2w^2 + \chi, \\ B = (u' + u_1)^2 + (v + v_1)^2 + 4w^2, \\ A' = u'^2 + v'^2 + u_1'^2 + v_1'^2 + 2w'^2 + \chi', \\ B' = (u + u_1')^2 + (v' + v_1')^2 + 4w'^2. \end{cases}$$

Wir wollen nun zeigen, daß, wenn beliebige Werte der Größen

$$(86) \quad a, b, c, a', b', c', w, w'$$

gegeben sind, diejenigen von den den Zustand des Systems im Momente des Beginnes des Zusammenstoßes definierenden Größen u, v, ξ, \dots , welche hierdurch noch nicht bestimmt sind, immer so gewählt werden können, daß gegebene Werte von

$$(87) \quad A, B, C, A', B', C'$$

nach dem Stoße zum Vorschein kommen, wenn nur die Größen (86) und (87) die einzige Bedingung

$$(88) \quad a + a' = A + A',$$

also die Gleichung der lebendigen Kraft erfüllen, daß also

zwischen den Größen (86) und (87) keine andere als diese Gleichung besteht.

Setzen wir zur Abkürzung

$$b - a - B + A = g, \quad b' - a' - B' + A' = g',$$

so sind g und g' ebenfalls gegebene Größen.

Wir finden

$$g = 2u_1(u - u'), \quad g' = 2u'_1(u' - u),$$

daraus

$$(89) \quad u' = u - \frac{g}{2u_1}, \quad u'_1 = -\frac{g'}{g}u_1$$

und folglich

$$(90) \quad \begin{cases} b - B = (u + u_1)^2 - \left(u - \frac{g}{2u_1} + u_1\right)^2 \\ b' - B' = \left(u - \frac{g}{2u_1} - \frac{g'}{g}u_1\right)^2 - \left(u - \frac{g'}{g}u_1\right)^2. \end{cases}$$

Aus den beiden letzten Gleichungen folgt

$$b - B + b' - B' = g + g',$$

also die Gleichung der lebendigen Kraft. Diese muß erfüllt sein. Man kann dann u_1 willkürlich wählen. Die andere Gleichung (90) bestimmt u quadratisch, die Gleichungen (89) aber bestimmen u' und u'_1 . Die Gleichungen (89) und (90) aber ersetzen vier der Gleichungen (84) und (85) vollkommen. Es bleiben noch die vier anderen übrig. Dazu kommen aber die Gleichungen für die c . Sie lauten:

$$(91) \quad \begin{cases} c = \xi(v - v_1) - \eta(u - u_1), & c' = \xi'(v' - v'_1) - \eta'(u' - u'_1), \\ C = \xi(v - v_1) - \eta(u' - u_1), & C' = \xi'(v' - v'_1) - \eta'(u - u'_1), \end{cases}$$

woraus folgt

$$\eta = \frac{c - C}{u' - u}, \quad \eta' = -\frac{c' - C'}{u' - u},$$

was wieder zwei der Gleichungen (91) ersetzt, und η und η' bestimmt. Es bleiben noch vier der Gleichungen (84) und (85) und zwei der Gleichungen (91) zu erfüllen, also z. B.

$$(92) \quad \begin{cases} v^2 + v_1^2 = a - u^2 - u_1^2 - 2w^2 - \chi, \\ (v + v_1)^2 = b - (u + u_1)^2 - 4w^2, \\ v - v_1 = \frac{1}{\xi}[c + \eta(u - u_1)]; \end{cases}$$

$$(93) \quad \begin{cases} v'^2 + v_1'^2 = a' - u'^2 - u_1'^2 - 2w'^2 - \chi', \\ (v' + v_1')^2 = b' - (u' + u_1')^2 - 4w'^2, \\ v' - v_1' = \frac{1}{\xi'}[c' + \eta'(u - u_1)], \end{cases}$$

in welchen Gleichungen auch die u und η als gegeben zu betrachten sind, weil wir sie durch gegebene Größen ausdrücken. Eliminiert man aus den Gleichungen (92) die v , so bleibt eine einzige Gleichung für ξ , welche dann auch die v zu bestimmen gestattet; ebenso bestimmt man aus den Gleichungen (93) ξ' , v' und v_1' . Wenn also nun die Gleichung (88) erfüllt ist, so können wir jede der Variablen ξ , η , u , $v \dots$ gesondert durch die gegebenen Größen

$$(T) \quad a, b, c, w, a', b', c', w', A, B, C, A', B', C'$$

ausdrücken; zwischen den letzteren kann also nur die Gleichung (88) bestehen. Die Gleichung (85) muß also für alle Werte der Variablen (T), welche die Gleichung (88) befriedigen, erfüllt sein. Es muß also φ die Form $Ae^{-h\lambda}$ haben. Daß auch w in φ nicht vorkommen darf, beweist man leicht aus den übrigen Zusammenstößen. Da schon bei den eben betrachteten Zusammenstößen u_1 völlig willkürlich war, und bei Betrachtung aller Zusammenstöße natürlich noch mehr willkürliche Größen hineinkommen, so ist es nicht wahrscheinlich, daß für andere Wirkungsgesetze während des Zusammenstoßes andere Lösungen möglich werden. Doch weiß ich vorläufig kein anderes Mittel des Beweises, als daß man jedes Wirkungsgesetz speziell behandelt.

Indem wir als sehr wahrscheinlich annehmen, daß für den Fall des Wärmegleichgewichtes die Funktion φ immer die Form $Ae^{-h\lambda}$ haben muß, können wir jetzt die Größe E für Körper berechnen, zwischen deren Atomen sich bereits das Wärmegleichgewicht hergestellt hat. Als den allgemein gültigen Wert für E (aus dem nicht gewisse, wegen der speziellen Natur des Problems konstante Größen weggelassen wurden) bezeichneten wir den Wert (79).

Würden wir denselben als Entropie bezeichnen, so hätte dies jedoch den Übelstand, daß die Gesamtentropie zweier Körper durch eine Konstante der Summe der Entropie beider einzelnen verschieden wäre. Wir betrachten daher lieber

folgenden, nur durch eine Konstante vom Ausdrucke (79) verschiedenen:

$$E^* = \int \int \dots \int f \log \left(\frac{f}{N} \right) dx_1 \dots dx_r.$$

Hierbei ist N die gesamte Zahl der Moleküle des Gases, $f dx_1 \dots dx_r$ die Zahl derjenigen, für welche $x_1, y_1 \dots w_r$ zwischen den Grenzen

$$(S) \quad x_1 \text{ und } x_1 + dx \dots w_r \text{ und } w_r + dw_r,$$

liegen. Setzen wir

$$dx_1 dy_1 \dots dz_r = d\sigma, \quad du_1 dv_1 \dots dw_r = ds, \quad \frac{f}{N} = f^*,$$

so hat f^* auch eine einfache Bedeutung. Es ist $f^* ds d\sigma$ die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül den Zustand (S) hat (die Zeit, während der es ihn hat, dividiert durch die ganze Zeit, während der es sich bewegte).

Es wird dann

$$(94) \quad E^* = N \int \int f^* \log f^* ds d\sigma.$$

Für einatomige Gase ist, wenn N die Gesamtzahl der Moleküle des Gases, V der von ihnen eingenommene Raum, m die Masse, T die mittlere lebendige Kraft eines Atoms ist,

$$f^* = \frac{1}{V \left(\frac{4\pi T}{3m} \right)^{3/2}} e^{-\frac{3m}{4T}(u^2 + v^2 + w^2)},$$

daher

$$\begin{aligned} E^* &= N \int \int \dots \int f^* \log f^* dx dy dz du dv dw \\ &= -N \log \left[V \left(\frac{4\pi T}{3m} \right)^{3/2} \right] - \frac{3}{2} N, \end{aligned}$$

was, da m und N konstant sind, bis auf einen konstanten Faktor und Addenden mit dem Ausdrucke für die Entropie einatomiger Gase übereinstimmt. Für Gase mit r -atomigen Molekülen ist

$$f^* = A e^{-h \left(x + \frac{\Sigma m c^2}{2} \right)},$$

wobei χ die Kraftfunktion, $\Sigma(m c^2/2)$ die gesamte lebendige Kraft eines Moleküls ist. Dabei ist wegen $\int \int f^* ds d\sigma = 1$

$$T = \frac{3}{2h}, \quad A = \frac{1}{\left(\frac{2\pi}{mh} \right)^{3r/2} \int e^{-hx} d\sigma}.$$

Man findet also

$$(95) \quad E^* = N \log A - h N \frac{\int \chi e^{-hx} d\sigma}{\int e^{-hx} d\sigma} - \frac{3}{2} r N.$$

Um die Beziehung der Größe E^* zum zweiten Hauptsatze in der Form $\int (dQ/T) < 0$ zu erkennen, wollen wir uns unter einem System von r materiellen Punkten, wie wir es bis jetzt betrachteten, nicht ein Gasmolekül, sondern einen ganzen Körper vorstellen. (Wir wollen ihn das System A nennen.) Mit ihm sei während einer gewissen Zeit ein zweites System (B) materieller Punkte, also ein zweiter Körper in Wechselwirkung. Die beiden Körper können von gleicher oder verschiedener Beschaffenheit sein. Theoretisch wird der Effekt der Wechselwirkung nicht bloß von der Art und Weise der Einwirkung, sondern auch von den Phasen abhängen, in denen sich beide Körper im Momente des Beginnes der Wechselwirkung befinden. Hiervon ist nun erfahrungsmäßig nichts zu merken, was zweifellos daher rührt, daß der Effekt der Phase durch die große Anzahl der in Wechselwirkung tretenden Moleküle kompensiert wird. (Eine ähnliche Ansicht hat bereits Clausius unlängst ausgesprochen.) Um den Effekt der Phase zu eliminieren, wollen wir statt eines Systems (A) sehr viele (N), gleichbeschaffene, aber in verschiedenen Phasen befindliche, betrachteten, die übrigens untereinander in gar keiner Wechselwirkung stehen sollen. $f(t, x_1 \dots w_r) ds d\sigma$ sei wieder die Zahl der Systeme mit dem Zustande S , und wir setzen $f/N = f^*$. Auch von der Gattung (B) seien sehr viele Systeme vorhanden. Eine der Funktion f analoge Bedeutung für dieselben habe die Funktion $f'(t, x_1 \dots w_r)$. Die Funktionen f^* und f' können auch diskontinuierlich sein, so daß sie nur, wenn die Variablen sehr nahe gewissen durch eine oder mehrere Gleichungen verbundenen Werten liegen, groß, sonst aber verschwindend sind. Als diese Gleichungen können diejenigen gewählt werden, die den äußeren sichtbaren Bewegungszustand des Körpers und die in ihm enthaltene lebendige Kraft charakterisieren, wobei zu beachten ist, daß lebendige Kraft sichtbarer Bewegung in ihrer Verteilung an die Atome so weit von der schließlich sich bildenden stationären Verteilung abweicht, daß sie Unendliches in E^* liefert, weshalb sie auch beim zweiten Hauptsatze als Wärme von unendlicher Temperatur zählt. Auf jedes der

Systeme (A) soll eines der Systeme (B) wirken, und zwar soll der Beginn der Wechselwirkung mit den verschiedensten Phasen zusammenfallen. Alle Effekte, welche nicht von der Phase abhängen, müssen dann gerade so ausfallen, als ob nur ein System (A) auf ein System (B) in einer beliebigen Phase wirkte, und wir wissen, daß die Wärmeerscheinungen in der Tat nicht von der Phase abhängen. Die Funktion f kann dabei, sofern sie nicht durch die gesamte lebendige Kraft oder sichtbare Bewegung der Körper bedingt ist, beliebig gewählt werden. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein System (A) mit dem Zustande (S) mit einem Systeme (B), dessen Zustand durch ganz analoge Bedingungen gegeben ist, in Wechselwirkung tritt, ist wieder durch einen der Formel (52) ganz analogen Ausdruck gegeben, woraus wie früher bewiesen werden kann, daß die Größe E^* nur abnehmen kann. Nach lange fortgesetzter Wechselwirkung (für das Temperaturgleichgewicht) erlangt E^* sein Minimum, was eintritt, wenn allgemein $ff' = FF'$ ist. Wenn der Körper ruht, so ist die Lösung dieser Gleichung

$$f^* = A e^{-h(x + \Sigma \frac{m c^2}{2})},$$

wobei $f^* ds d\sigma$ die Wahrscheinlichkeit ist, daß ein System (A) den Zustand (S) hat. Die der Entropie aller N Systeme (A) proportionale Größe E ist wieder durch die Gleichung (95) gegeben. Die Entropie eines einzigen Systems (A) ist daher dem N^{ten} Teil davon, also der Größe

$$(96) \quad E^* = \iint f^* \log f^* ds d\sigma = \log A - h \frac{\int \chi e^{-h\chi} d\sigma}{\int e^{-h\chi} d\sigma} - \frac{3r}{2}$$

proportional, was bis auf einen konstanten Faktor und Addenden mit dem von mir schon in der Abhandlung „Analytischer Beweis des zweiten Hauptsatzes aus den Sätzen über Wärmegleichgewicht“ (s. dort Gleichung 18) gefundenen Ausdrucke übereinstimmt.¹⁾

¹⁾ Vgl. hierzu die Anmerkung zu Nr. 32 des II. Bandes dieser Sammlung.

Resultate einer Experimentaluntersuchung über das Verhalten nicht leitender Körper unter dem Einflusse elektrischer Kräfte.¹⁾

Vorläufige Mitteilung.

(Wien. Ber. 66. S. 256 bis 263. 1872.)

Wird der Raum zwischen zwei Kondensatorplatten statt mit Luft mit einer anderen isolierenden Substanz ausgefüllt, ohne daß sich die Distanz der Platten ändert, so wird die Kapazität des Kondensators nach der Theorie der Dielektrizität $D = 1 + 4\pi \epsilon$ mal so groß. D bezeichnen wir als die Dielektrizitätskonstante des Isolators. ϵ ist die von Helmholtz (Borchardts Journal Bd. 72 S. 115) eingeführte Größe. Für Luft setzen wir $D = 1$. Aus dieser Theorie folgt aber noch eine andere merkwürdige Konsequenz, die bisher nicht bemerkt worden zu sein scheint, nämlich daß elektrische Kräfte auf einen Nichtleiter, ohne daß sich derselbe elektrisiert, bloß vermöge seiner dielektrischen Polarisation, ganz erhebliche Anziehungen ausüben müssen; und zwar finde ich aus der Helmholtzschen Theorie, daß eine nicht leitende Kugel im homogenen elektrischen Felde $(D-1)/(D+2)$ mal so stark angezogen werden muß, als eine gleich große leitende Kugel unter Einfluß derselben Kräfte, wenn letztere isoliert und ursprünglich unelektrisch ist, so daß sie nur durch Induktion elektrisch wird. Ich machte nun zwei Versuchsreihen. Bei der ersten wurden zwischen zwei Kondensatorplatten möglichst planparallele Platten verschiedener isolierender Substanzen gebracht. Der Kondensator wurde mit einer Daniellschen Batterie geladen, seine Kapazität sowohl wenn Luft als auch wenn der Isolator

¹⁾ Voranzeige dieser Arbeit Wien. Anz. 9. S. 141. 10. Oktober 1872.