

J. H. Jeans
Dynamische Theorie der Gase

Nach der 4. englischen Auflage übersetzt
und mit einer Ergänzung versehen

von

Reinhold Fürth



Mit 28 Abbildungen

Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges.
Braunschweig 1926

ISBN 978-3-663-03147-5 ISBN 978-3-663-04336-2 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-663-04336-2

A l l e R e c h t e v o r b e h a l t e n

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1926

Vorwort des Herausgebers.

Die Herausgabe des vorliegenden Buches in deutscher Sprache erschien mir deshalb wünschenswert, weil es derzeit in der deutschen Literatur kein umfassendes und modernes Buch über die kinetische Gastheorie gibt, das gleichzeitig als Lehrbuch für den Studierenden und als Nachschlagewerk für den Forscher auf diesem und verwandten Gebieten dienen kann. Dabei hat die Darstellungsweise von Jeans den Vorzug, gleichzeitig leicht faßlich und mathematisch exakt zu sein. Vor allem aber beschränkt sie sich nicht auf die klassische Darstellung des Gegenstandes, sondern benutzt, soweit es sich durchführen läßt, die modernsten Methoden, insbesondere die Quantentheorie, so daß man daraus auch über den gegenwärtigen Stand der Forschung orientiert wird.

Wie es bei einem Buche dieser Art naturgemäß sein muß, werden mitunter Einzelfragen, die zwar besonders interessant und aktuell sind, aber in den allgemeinen Rahmen der Darstellung sich nicht gut einfügen lassen, entweder bloß gestreift oder auch gar nicht berücksichtigt. Soweit sich diesen Mängeln durch kurze Anmerkungen und Hinweise auf anderweitige Darstellungen, aus denen der Leser das Nötige entnehmen kann, abhelfen ließ, habe ich solche Ergänzungen am Schlusse dieses Buches der Darstellung von Jeans hinzugefügt. Auch die Literaturangaben wurden, wo es notwendig schien, insbesondere in bezug auf die Arbeiten deutscher Forscher, ergänzt. Gewisse Gegenstände jedoch, die eine eingehendere Darlegung brauchen und, ob schon sie in letzter Zeit besonders erfolgreich bearbeitet wurden, eine gemeinsame zusammenhängende Darstellung noch nicht erfahren haben, sollen in nächster Zeit in eigenen Monographien behandelt werden, die zwar selbständigen Charakter tragen werden, aber in gewisser Beziehung als Ergänzungen zu dem vorliegenden Buche aufgefaßt werden können. Sie sollen unter anderem folgende Gegenstände behandeln: Die Methoden

zur Bestimmung der molekularen Dimensionen (Anzahl, Größe, Geschwindigkeit, elektrische und magnetische Momente und Struktur der Moleküle und Atome) und die Resultate dieser Methoden; Verhalten der Gase bei sehr großen und sehr kleinen Dichten, bei sehr hohen und sehr niedrigen Temperaturen, die elektrische Deutung der Molekularkräfte, kinetische Theorie der Flüssigkeiten, der Lösungen und der Erscheinungen an den Grenzflächen verschiedener Phasen.

Was die Übersetzung betrifft, so habe ich getrachtet, mich so getreu als es ging an das Original zu halten, um die Sprechweise des Autors möglichst direkt auf den Leser wirken zu lassen. Wenn dabei vielleicht mitunter etwas fremdartig klingende Wendungen nicht zu vermeiden waren, so wolle das der Leser im Hinblick auf das Obige entschuldigen.

Prag, Mai 1926.

R. Fürth.

Aus dem Vorwort des Verfassers zur zweiten englischen Auflage.

In erster Linie war es mein Bestreben in der ersten Auflage dieses Buches die Theorie der Gase auf einer möglichst exakten mathematischen Grundlage zu entwickeln. Dieses Bestreben ist bei der Vorbereitung einer neuen Auflage nicht in Vergessenheit geraten, es wurde jedoch gleichzeitig der Versuch gemacht, einen möglichst großen Teil des Buches auch dem nicht mathematisch gebildeten Leser verständlich zu machen. Ich habe deshalb den teilweise bereits in der ersten Auflage verfolgten Weg eingeschlagen, das Buch zum großen Teil in mathematische und physikalische Kapitel einzuteilen. Der Leser, der namentlich an der physikalischen Seite des Gegenstandes interessiert ist, wird hoffentlich eine verständliche Darstellung des gegenwärtigen Standes desselben erhalten, wenn er die physikalischen Kapitel 1, 6, 7 und 11 bis 18 liest und die mehr mathematischen Kapitel bloß als Bezugs-material betrachtet. Abgesehen davon ist meiner Meinung nach damit etwas gewonnen, daß die Grundlage durch eine eingehende mathematische Behandlung aufgeklärt wird, bevor man an eine physikalische Diskussion herangeht.

Seit die erste Auflage dieses Buches erschienen ist, wurde die Stellung der kinetischen Theorie einigermaßen durch das Wachstum und die Entwicklung der Quantentheorie revolutioniert, und es war keineswegs leicht, genau zu entscheiden, welche Bedeutung der Quantentheorie in der Anordnung dieses Buches zugesprochen werden sollte. Ich habe mich schließlich dazu entschlossen, die Quantentheorie auf das letzte Kapitel zu beschränken; ich habe es zwar so eingerichtet, daß die aus der klassischen Behandlungsweise hervorgehenden Schwierigkeiten bereits in den früheren Kapiteln zutage treten, daß sie jedoch dort ungelöst bleiben. Das letzte Kapitel gibt bloß einen Hinweis darauf, wie diese Schwierigkeiten im Lichte der neuen Vorstellungen der

Quantentheorie verschwinden: es wird jedoch nicht versucht, einen vollständigen oder auch nur ausgeglichenen Überblick über die ganze Theorie zu geben. Beim gegenwärtigen Stande der Quantentheorie schien mir dies die beste Art des Vorgehens zu sein, ich nehme jedoch vorweg, daß die Quantentheorie, wenn das Buch so erfolgreich sein sollte, eine weitere Auflage zu erleben, wahrscheinlich dort eine weit hervorragendere Rolle spielen dürfte als in der vorliegenden Auflage.

London, Januar 1916.

J. H. Jeans.

Vorwort des Verfassers zur dritten englischen Auflage.

Man wird finden, daß diese Auflage von ihrer Vorgängerin hauptsächlich darin abweicht, daß der Quantentheorie eine hervorragendere Stellung eingeräumt wurde. Das Kapitel über Strahlung und Quantentheorie, das ursprünglich das Buch abschloß, wurde erweitert und teilweise umgeschrieben. Dazu habe ich weiter ein gänzlich neues Kapitel über Quantendynamik hinzugefügt, das sich vornehmlich mit den neuesten Arbeiten von Ehrenfest, Sommerfeld, Epstein und anderen beschäftigt. Dieses Kapitel kann naturgemäß nur eine sehr kurze Einführung in die Geheimnisse der Quantendynamik bieten, ich hoffe jedoch, daß es darin von einigem Wert sein wird, das Interesse der englisch sprechenden Leser für einen Zweig der Wissenschaft zu erwecken, dessen Entwicklung bisher hauptsächlich anderen Nationen überlassen war.

Dorking, Oktober 1920.

J. H. Jeans.

Vorwort des Verfassers zur vierten englischen Auflage.

Bei der Vorbereitung für eine vierte Auflage habe ich bloß jene kleinen Veränderungen vorgenommen, die nötig waren, um das Buch auf den heutigen Stand der Wissenschaft zu bringen.

Dorking, Juni 1925.

J. H. Jeans.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
1. Kapitel. Einleitung	1
Mathematische Theorie eines Gases, das sich im stationären Zustand befindet.	
Das Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung.	
2. Kapitel. Die Methode der Zusammenstöße	19
3. „ Die Methode der statistischen Mechanik	50
4. „ Vergleich zwischen den Methoden der zwei vorangehenden Kapitel	75
5. „ Allgemeine statistische Mechanik und Thermodynamik . .	85
Physikalische Eigenschaften eines Gases, das sich im stationären Zustand befindet.	
6. Kapitel. Temperatur, Druck usw.	143
7. „ Massenbewegung, Thermodynamik, Kalorimetrie und Dissoziation	210
Mathematische Theorie eines Gases, das sich nicht im stationären Zustand befindet.	
8. Kapitel. Die Boltzmannsche Gleichung usw.	263
9. „ Die Maxwell'sche Theorie	294
10. „ Die freie Weglänge	317
Physikalische Erscheinungen in einem Gase, das sich nicht im stationären Zustand befindet.	
11. Kapitel. Viskosität	340
12. „ Wärmeleitung	368
13. „ Diffusion	389
14. „ Die Größe der Moleküle nach der kinetischen Theorie . .	414
15. „ Aerostatik und Planetenatmosphären	424
Strahlung und Quantentheorie.	
16. Kapitel. Statistische Mechanik und Energieverteilung in kontinuierlichen Medien	444
17. „ Strahlung und Quantentheorie.	467
18. „ Quantendynamik	522
Anhang.	
A. Integrale, welche eine Exponentialfunktion enthalten	566
B. Tabellen für numerische Rechnungen	568
Zusätze und Anmerkungen des Herausgebers	569
Namenregister	605
Sachregister	608
Druckfehler und Verbesserungen	614

1. Kapitel.

Einleitung.

1. Die kinetische Theorie der Materie fußt im wesentlichen auf zwei nahe verwandten Hypothesen: erstens auf der Hypothese von der Molekularstruktur der Materie und zweitens auf der Hypothese, daß die Wärme eine Äußerung der Molekularbewegung sei.

Die erste dieser Hypothesen gehört in das Gebiet der Chemie; in der Tat bildet sie die Basis der modernen chemischen Wissenschaften. Es wird nicht allein angenommen, daß alle Materie aus einer großen Zahl von Molekülen zusammengesetzt sei, sondern auch, daß alle Moleküle derselben chemischen Substanz einander in bezug auf Größe, Masse usw. genau gleich seien. Wäre dies nicht der Fall, so würde es möglich sein, die verschiedenartigen Moleküle durch chemische Fraktionierungsprozesse zu trennen. Daltons Versuche zeigen jedoch, daß die sukzessiv getrennten Fraktionen einer Substanz einander völlig gleich sind. Allerdings hat die neueste Forschung gewisse Zweifel darüber aufkommen lassen, ob die Moleküle einer Substanz untereinander wirklich genau gleich sind, wie man früher angenommen hatte, aber man muß doch zugeben, daß die Hypothese von der exakten Gleichheit der Moleküle heute im großen und ganzen unanfechtbar ist und eine angemessene und bequeme Arbeitshypothese für die Theorie der Materie bildet.

Mit der zweiten Hypothese, nämlich der Identifizierung von Wärme und Molekularbewegung, beschäftigt sich speziell die kinetische Theorie der Materie. Diese Hypothese war lange Zeit hindurch als bloße Mutmaßung angesehen worden, die einer direkten Prüfung unzugänglich war, und deren Wahrscheinlichkeit nach der Zahl der Erscheinungen bemessen wurde, die man mit ihrer Hilfe erklären konnte. In den letzten Jahren jedoch hat das Studium der Brownschen Bewegung eine glänzende sichtbare

Bestätigung der Richtigkeit dieser Mutmaßung gebracht: Die Wärmebewegung der Moleküle oder wenigstens von Partikeln, die genau die gleiche Rolle spielen wie die Moleküle, kann nunmehr von jedem wirklich gesehen werden, der mit einem Mikroskop umzugehen weiß.

Die drei Zustände der Materie.

2. Eine der auffallendsten und allgemeinsten Eigenschaften der verschiedenen Arten von Materie ist es, daß sie in drei verschiedenen Zuständen — dem festen, flüssigen und gasförmigen — erscheint. Die drei Zustände sind, allgemein gesprochen, mit den verschiedenen Bereichen der Temperatur verknüpft; wird die Temperatur einer Substanz erhöht, so durchläuft sie der Reihe nach den festen, flüssigen und gasförmigen Zustand. Es liegt in der Natur der Sache, anzunehmen, daß die drei Zustände der Materie mit drei verschiedenen Typen oder Intensitäten der Molekularbewegung zusammenhängen und man kann unschwer sehen, wie sich die Notwendigkeit für diese drei verschiedenen Zustände ergibt.

Wir wissen, daß zwei Körper nicht denselben Raum einnehmen können: Jeder Versuch, sie hierzu zu veranlassen, ruft ein System von Abstoßungskräften hervor, die bestrebt sind, die beiden Körper voneinander entfernt zu halten und dieses Kräftesystem kann nur als Inbegriff von Kräften aufgefaßt werden, die von den einzelnen Molekülen herrühren. Daraus folgt, daß die Moleküle aufeinander Kräfte ausüben und daß diese Kräfte im allgemeinen abstoßend wirken, wenn die Moleküle einander genügend nahe sind. Andererseits zeigt die Erscheinung der Kohäsion, daß die Kräfte zwischen zwei Molekülen unter gewissen Umständen auch anziehend sein können.

3. Der feste Zustand. Die Tatsache, daß ein fester Körper, wenn er sich in seinem natürlichen Zustand befindet, sowohl einer Kompression als auch einer Dilatation einen Widerstand entgegensetzt, zeigt uns an, daß die Kräfte zwischen den Molekülen sich aus einer Abstoßung in kleiner Entfernung in eine Anziehung in großer Entfernung umwandeln. Diese Veränderung aus einer Abstoßungs- in eine Anziehungskraft legt uns die Annahme nahe, daß es eine Lage stabilen Gleichgewichts

gibt, in der ein Paar einander benachbarter Moleküle in Ruhe verharren kann. Stellen wir uns eine große Zahl von nahe beieinander liegenden Molekülen vor, die sich in einer Gleichgewichts-anordnung in Ruhe befinden, so haben wir nach den Vorstellungen der kinetischen Theorie der Materie eine Materie im festen Zustand vor uns, und, da keine Bewegung vorhanden ist, müssen wir, um mit der Grundhypothese der Theorie im Einklang zu bleiben, annehmen, daß diese Materie völlig frei von Wärme sei.

Es besteht nun die Möglichkeit, daß die Moleküle, aus denen die Substanz aufgebaut ist, Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage ausführen und wir sagen, daß der Körper Wärme enthält, wenn diese Schwingungen wirklich stattfinden. Wird die Schwingung lebhafter, so sagen wir, daß die Temperatur des Körpers steigt.

Wir können uns zum Beispiel vorstellen, daß die Schwingungsbewegung der Moleküle zum ersten Male durch Reibung der Oberfläche des Körpers gegen die Oberfläche eines ähnlichen Körpers hervorgerufen wird: wir haben dann einen Fall von Wärmeerzeugung durch Reibung vor uns. Der Vorgang der Reibung besteht darin, daß zunächst die Oberflächen der Körper so dicht aufeinandergelegt werden, daß die nahe der Oberfläche des einen Körpers befindlichen Moleküle eine merkliche Wirkung auf die in der Nähe der Oberfläche des anderen Körpers befindlichen Moleküle ausüben, und daß dann die beiden Oberflächen so übereinander bewegt werden, daß diese Oberflächenmoleküle eine Störung aus ihrer Gleichgewichtslage erfahren. Zunächst wird die Bewegung auf die Nachbarschaft derjenigen Teile eingeschränkt bleiben, die wirklich gerieben wurden, die Bewegung dieser Teile wird jedoch allmählich auch auf die angrenzenden Gebiete übergreifen, bis sich schließlich die Bewegung über die ganze Masse ausgebreitet haben wird.

Als zweites Beispiel wollen wir uns vorstellen, daß zwei Massen, beide frei von inneren Bewegungen, aufeinanderstoßen. Der Stoß wird zunächst bewirken, daß Systeme von Wellen in den beiden Massen entstehen. Nach genügend langer Zeit wird der Wellencharakter der Bewegung sich jedoch verwischt haben. Dennoch muß eine Bewegung von irgend einer Art bestehen bleiben, welche der Energie der ursprünglichen Bewegung ent-

spricht. Diese ursprüngliche Bewegung wird in der Tat durch eine innere Schwingungsbewegung der Moleküle um ihre Gleichgewichtslagen ersetzt worden sein oder, entsprechend der kinetischen Theorie, durch eine Wärmebewegung.

4. Der flüssige Zustand. Wenn der betrachtete Körper fortfährt, auf irgend eine Weise Wärme aufzunehmen, d. h. wenn man bewirkt, daß die Schwingungsenergie beständig zunimmt, so wird mit der Zeit ein Zustand erreicht werden, in welchem einzelne Moleküle eine so große kinetische Energie besitzen, daß die von den anderen Molekülen ausgeübten Kräfte nicht mehr ausreichen, sie in ihrer Lage zu erhalten: sie werden, um einen astronomischen Kunstaussdruck zu gebrauchen, aus ihrer Bahn geworfen werden. Es leuchtet ein, daß, sobald der Körper einmal einen solchen Zustand erreicht hat, bei dem dies für eine große Zahl von Molekülen möglich ist, schon die Einwirkung einer kleinen Kraft, eine Veränderung der Gestalt der Masse hervorrufen wird, vorausgesetzt, daß sie genügend lange andauert; und zwar dadurch, daß sie immer dann, wenn sich die Gelegenheit dazu bietet, den Umstand ausnützt, daß die Kräfte, die die einzelnen Moleküle zurückzuhalten streben, sehr schwach sind. Wenn dieses Stadium erreicht ist, hat der Körper den plastischen oder flüssigen Zustand erreicht.

Wenn ein Molekül einer Flüssigkeit aus seiner Bahn fällt, wird es im allgemeinen unter den anderen Molekülen umherwandern, bis es in eine neue Bahn gerät. Wenn es sich jedoch gleich anfangs in der Nähe der Flüssigkeitsoberfläche befunden hat, kann es möglicherweise vollkommen aus dem Anziehungsbereich der anderen Moleküle entfliehen, genau so wie ein Geschloß sich für immer von der Erde entfernen kann, wenn es von der Erdoberfläche mit einer genügend großen Geschwindigkeit abgeschossen wird. Wenn dies eintritt, so wird das Molekül die Flüssigkeit verlassen, so daß die Masse und das Volumen der Flüssigkeit infolge des Verlustes solcher Moleküle sich beständig verringern wird. Wir haben hier gemäß der kinetischen Theorie die Erklärung des Vorganges der Verdampfung, wobei der Dampf aus den entweichenden Molekülen besteht.

Ist die Flüssigkeit in einem geschlossenen Gefäß enthalten, so werden die entweichenden Moleküle an den Wänden des

Gefäßes anprallen und können nach einer bestimmten Zahl von Stößen wiederum in die Flüssigkeit zurückfallen. Sobald ein Zustand erreicht ist, bei dem die Zahl der Moleküle, welche in dieser Weise zurückfallen, genau im Gleichgewicht mit der Zahl derjenigen steht, die entweichen, haben wir gemäß der kinetischen Theorie eine Flüssigkeit im Gleichgewicht mit ihrem eigenen Dampf vor uns.

5. Der gasförmige Zustand. Nehmen wir an, daß die ganze Flüssigkeit auf diese Weise in Dampf verwandelt worden ist, so haben wir nach der Auffassung der kinetischen Theorie ein Gas vor uns. Die Moleküle beschreiben nun nicht mehr geschlossene Bahnen, sondern geradlinige Wege mit gleichbleibender Geschwindigkeit, ausgenommen dann, wenn sie andere Moleküle oder die Wände des Gefäßes treffen. Es leuchtet ein, daß diese Ansicht über die Natur der Gase hinreichend erklärt, wieso ein Gas die Eigenschaft besitzt, sich über das ganze Innere eines geschlossenen Raumes, in den es gebracht wurde, zu verbreiten. Es ist nicht notwendig anzunehmen, wie man das früher einmal gemacht hatte, daß diese Expansionseigenschaft der Gase auf Abstoßungskräfte zwischen den Molekülen zurückzuführen sei.

Die Richtigkeit dieser grundlegenden Vorstellung vom gasförmigen Zustand ist endgültig durch einige Versuche von Dunoier¹⁾ bewiesen worden. Ein zylindrisches Rohr war durch zwei Wände senkrecht zur Röhrenachse in drei Abteilungen eingeteilt, und durch die Wände waren in ihren Mittelpunkten kleine Löcher gebohrt, so daß sie Diaphragmen bildeten. Die Röhre war vertikal aufgestellt und in ihre unterste Abteilung wurde ein Stückchen einer Substanz z. B. Natrium gebracht, das sich bei normaler Temperatur im festen Zustand befindet. Nachdem das Rohr völlig luftleer gepumpt worden war, wurde das Natrium (oder eine andere Substanz) bis zu einer Temperatur erhitzt, bei der es verdampfte. Die abgeschossenen Dampfmoleküle bewegen sich in verschiedenen Richtungen, in der Mehrzahl stoßen sie an die Wände der einzelnen Abteilungen des Rohres und bilden hier einen Beschlag.

¹⁾ L. Dunoier, *Compt. rend.* 152, 592 (1911), und *Le Radium* 8, 192 (1911).

Einige dringen jedoch durch das erste Diaphragma hindurch und beschreiben Bahnen, welche von der Öffnung dieses Diaphragmas ausstrahlen. Einige wenige Moleküle dringen durch beide Diaphragmen in die oberste Abteilung des Rohres hinein. Diese stoßen nicht zusammen, da ihre Bahnen einander nicht schneiden können, denn alle Bahnen sind geradlinig, die von demselben Punkt ausgehen, nämlich der Öffnung in dem oberen Diaphragma. Demzufolge erzeugen diese einen Niederschlag an dem oberen Ende des Rohres und man findet, daß dieser Niederschlag genau mit der Projektion der Öffnung im zweiten Diaphragma zusammenfällt, die durch die Geraden gebildet wird, die durch die Öffnung im ersten Diaphragma hindurchgehen. Legt man ein kleines Hindernis in die Bahn der Moleküle, so findet man, daß dieses einen „Schatten“ auf die obere Fläche des Rohres wirft. Es kann sogar sein, daß sich ein Kernschatten und ein Halbschatten unterscheiden läßt.

Mechanische Illustration der kinetischen Gastheorie.

6. Der kinetischen Theorie der Materie kann man sich am besten durch das Studium der kinetischen Theorie des gasförmigen Zustandes annähern. In der Tat war bis in die neueste Zeit die kinetische Theorie der Materie identisch mit der kinetischen Theorie der Gase; man hatte noch nicht genügend Einsicht in die Bedingungen, die den festen und flüssigen Zustand beherrschen, um eine kinetische Theorie dieser Zustände aufzubauen. Diese benötigte Einsicht ist nun zwar in raschem Wachstum begriffen, so daß die Möglichkeit zur Bildung von Theorien des festen und flüssigen Zustandes wenigstens im Umriß besteht, aber dennoch ist unzweifelhaft die Theorie der Gase weit mehr entwickelt und ausgearbeitet als die entsprechende Theorie der flüssigen und festen Körper, und die älteren Kapitel des vorliegenden Buches sind speziell den Betrachtungen über den gasförmigen Zustand gewidmet.

7. Es ist von Wichtigkeit, sich eine möglichst klare Vorstellung von dem Mechanismus des gasförmigen Zustandes, auf dem die kinetische Theorie fußt, zu bilden, und dies kann am besten dadurch geschehen, daß man eine mechanische Illustration heranzieht.

Es ist sehr wenig über die wirkliche Struktur oder Größe der Moleküle bekannt, oder über die Art und Weise, wie sie aufeinander einwirken. Da es nun aber nichtsdestoweniger erwünscht ist, eine so konkrete Vorstellung als möglich vor Augen zu haben, wenigstens für den Anfang, so wollen wir uns einem Vorgang anschließen, der in den Entwicklungen der kinetischen Theorie sehr gebräuchlich ist, und zunächst mit der Idee eines Moleküls die eines kugelförmigen Körpers von großer Elastizität und Festigkeit verbinden — um das Bild ganz vollkommen zu machen, sagen wir mit einer Billardkugel. Die Rechtfertigung für diesen Vorgang liegt in seinem Erfolg: es wird sich zeigen, daß die Eigenschaften eines Gases, dessen Moleküle zusammengesetzte Strukturen der allgemeinsten Art sind, in recht weitgehendem Maße aus den Eigenschaften eines vereinfachten imaginären Gases vorausgesagt werden können, dessen Moleküle von der eben beschriebenen Art sind. In der Tat, einer der auffallendsten Züge der kinetischen Theorie ist der hohe Grad, bis zu dem es möglich ist, die Eigenschaften eines Gases als Ganzes vorauszusagen, während man beinahe vollkommen in Unkenntnis über die Eigenschaften der Moleküle ist, aus denen es sich zusammensetzt. Sehr viele Resultate der Theorie bleiben tatsächlich für alle Arten von Molekülen richtig, so daß sie auch zutreffend bleiben würden, wenn die Moleküle wirklich Billardkugeln wären.

Da es einigermaßen schwierig ist, sich im einzelnen die Bewegung einer großen Zahl von Kugeln vorzustellen, die in drei Richtungen durcheinanderfliegen, können wir uns bequemlichkeits halber auf die Betrachtung der analogen Bewegung in zwei Dimensionen beschränken. Da wir uns die Gasmoleküle durch Billardkugeln repräsentiert denken, wollen wir annehmen, daß das Gefäß, in dem das Gas eingeschlossen ist, durch einen großen Billardtisch repräsentiert wird. Die Wände des Gefäßes werden dann offenbar durch die Banden dargestellt und, wenn das darzustellende Gefäß geschlossen ist, darf der Tisch keine „Löcher“ haben. Endlich muß man sich die Materialien, aus denen der Tisch besteht, von so idealer Qualität vorstellen, daß eine einmal in Bewegung gesetzte Kugel viele tausend Male mit den Banden zusammenstoßen muß, bevor sie durch die Reibung und die anderen Widerstandskräfte, welche bestrebt sind, ihre Bewegung zu verlangsamen, in Ruhe gebracht worden ist. Eine

große Zahl von Eigenschaften der Gase kann mit diesem fiktiven Apparat illustriert werden.

Wenn wir eine große Zahl von Kugeln hinlegen und sie nach dem Zufall auf dem Tische mit zufälligen Geschwindigkeiten ausgehen lassen, so wird der entstehende Bewegungszustand eine Darstellung davon geben, wie nach unseren Vorstellungen die Materie im gasförmigen Zustand aussieht. Jede Kugel wird beständig sowohl mit den anderen Kugeln als auch mit den Banden des Tisches zusammenstoßen. Die Geschwindigkeiten der Moleküle werden sich in der verschiedensten Art verändern: in einem Augenblick kann eine Kugel vollkommen zur Ruhe gebracht werden, während sie im nächsten Augenblick als Resultat einer Aufeinanderfolge günstiger Zusammenstöße eine Geschwindigkeit besitzen kann, welche die mittlere Geschwindigkeit der anderen Kugeln weit übertrifft. Es wird eines der Probleme bilden, die wir zu lösen haben werden, zu ermitteln, wie sich die Geschwindigkeiten der verschiedenen Kugeln über die mittlere Geschwindigkeit verteilen. Wir werden finden, daß, wie auch immer die Geschwindigkeiten im Anfang gruppiert waren, sie bestrebt sind, sich nach einer genügend großen Zahl von Zusammenstößen gemäß dem sogenannten Fehlergesetz zu verteilen — dem Gesetz, welches die Anordnung der Treffer von Schüssen beherrscht, die gegen eine Scheibe abgeschossen werden.

Wären die Banden des Tisches in ihrer Lage nicht festgehalten, so würden sie durch die ununterbrochenen Stöße der Kugeln zurückgetrieben werden. Die Kraft, welche auf die Banden durch die anprallenden Kugeln ausgeübt wird, stellt den Druck dar, der sich an den Wänden des Gefäßes zeigt, welches das Gas enthält. Stellen wir uns vor, daß im Anfang eine bewegliche Barriere längs einer der Wände gelegt sei, die man parallel zu dieser Wand bewegen kann. Eine Vorwärtsbewegung dieser Barriere ist gleichbedeutend mit einer Verminderung des Gasvolumens. Wenn die Barriere vorwärts bewegt wird, während die Billardkugeln eine vorschreitende Bewegung machen, so werden die Zusammenstöße sowohl gegen die bewegliche Barriere, als auch gegen die drei festen Wände sicherlich zahlreicher werden: wir haben hier die Darstellung einer Druckzunahme, welche die Veränderung des Gasvolumens bewirkt. Wir werden noch zu diskutieren haben, inwieweit das Gesetz, das Druck und

Dichte eines Gases miteinander verknüpft, so wie wir es gemäß den Vorstellungen der kinetischen Theorie aufstellen können, in Übereinstimmung mit demjenigen ist, das man experimentell für ein wirkliches Gas findet.

Nehmen wir an, die Barriere an unserem Billardtisch werde bis über den halben Tisch verschoben. Nehmen wir ferner an, daß der Teil des Tisches vor der Barriere von weißen Kugeln eingenommen sei, die sich im Mittel mit einer großen Geschwindigkeit bewegen, während der Teil hinter der Barriere ebenso von roten Kugeln eingenommen sei, die sich im Mittel mit einer viel kleineren Geschwindigkeit bewegen. Dementsprechend können wir uns vorstellen, daß unser Gefäß in zwei getrennte Kammern geteilt ist; die eine ist mit einer Gasart von höherer Temperatur erfüllt, die andere mit einer anderen Gasart von tieferer Temperatur. Kehren wir nun zu dem Billardtisch zurück und denken uns die Barriere plötzlich entfernt. Die weißen Kugeln werden augenblicklich in den Teil eindringen, der vorher ausschließlich von roten Kugeln besetzt war und umgekehrt. Ferner werden die rasch bewegten weißen Kugeln beständig Energie durch die Zusammenstöße mit den langsameren roten Kugeln verlieren und offenbar die roten durch diese Zusammenstöße mit den weißen Energie gewinnen. Nachdem die Bewegung genügend lange Zeit vor sich gegangen ist, werden die roten und die weißen Kugeln gleichmäßig über den ganzen Tisch verteilt sein, und die mittlere Geschwindigkeit der Kugeln wird für beide Farben gleich groß sein. Hier haben wir eine einfache Illustration der Diffusion von Gasen und des Ausgleichs der Temperatur. Das wirklich zu lösende Problem ist indes bedeutend komplizierter als das durch diese Analogie nahegelegte, da in der Natur die Moleküle verschiedener Gase sich in viel tiefer liegenden Eigenschaften unterscheiden als in der bloßen Farbe.

Eine weitere Frage muß nun erwogen werden. Wie elastisch die Billardkugeln und der Tisch auch immer sein mögen, keineswegs kann die Bewegung unbeschränkt andauern. Mit der Zeit wird die Energie dieser Bewegung zersplittert werden, zum Teil durch die Reibungskräfte, wie z. B. den Luftwiderstand, und zum Teil durch die Schwingungen, die in den Kugeln durch die Zusammenstöße entstehen. Die durch den Luftwiderstand zerstreute Energie wird in Energie der Luft umgewandelt, die durch

die Zusammenstöße zerstreute Energie in innere Schwingungen der Billardkugeln. Was bedeutet dies nun für ein Gas und wieso kommt es, daß ein Gas, wenn es so konstituiert ist, wie wir es angenommen haben, nicht in sehr kurzer Zeit die Energie der Translationsbewegung seiner Moleküle verliert und sie durch die Energie von inneren Schwingungen dieser Moleküle und durch Energie im umgebenden Äther ersetzt?

Die Schwierigkeiten, die sich durch diese und ähnliche Fragestellungen erheben, bildeten viele Jahre hindurch ein sehr ernstes Hindernis für den Fortschritt der kinetischen Theorie. Maxwell lenkte bereits die Aufmerksamkeit auf sie, jedoch erst die Einführung der Quantentheorie durch Planck und seine Nachfolger in den ersten Jahren dieses Jahrhunderts haben die Möglichkeit gebracht, so etwas wie eine befriedigende Erklärung davon zu geben. Die durch die Quantentheorie gelieferte Erklärung werden wir im Detail in einem späteren Kapitel des vorliegenden Buches zu besprechen haben. Sie ist bestenfalls nur eine teilweise, kann jedoch, soweit dies überhaupt möglich ist, als befriedigend angesehen werden. Die Erklärung lautet, in Kürze gesagt, so, daß keine genaue Analogie zwischen den zwei Fällen besteht, wenn wir Fragen der inneren Schwingungen und der Übertragung von Energie auf ein umgebendes Medium in Rechnung ziehen. Denn die Bewegung der Billardkugeln ist von dem wohlbekanntem Newtonschen Gesetz beherrscht, während die innere Bewegung der Moleküle und die Übertragung der Energie an den Äther, wie man jetzt annimmt, von einem durchaus verschiedenen System dynamischer Gesetze beherrscht wird. Wir wollen in diesem Buche so vorgehen, daß wir die kinetische Theorie so weit entwickeln, als dies geschehen kann, ohne das Newtonsche Gesetz zu verlassen, um dann zu prüfen, inwieweit auf die verschiedenen ausständigen Phänomene durch das neue System dynamischer Gesetze, das von Planck begründet worden ist, Licht geworfen werden kann.

Numerische Werte.

8. Die vorstehende rohe Skizze wird hoffentlich eine ungefähre Idee von der Art der Probleme gegeben haben, die behandelt werden sollen. Als Beschluß dieses einleitenden Kapitels

dürfte es von Nutzen sein, einige annähernde numerische Werte zu geben. Dies wird uns eine Vorstellung von der Größenordnung der Größen geben, mit denen wir uns zu beschäftigen haben werden und es uns leichter machen, uns im Geiste ein klares Bild der betrachteten Vorgänge zu machen.

Die Zahl der Moleküle im Kubikzentimeter. Gemäß dem Gesetz von Avogadro (siehe weiter unten § 147) ist die Zahl der Moleküle bei normaler Temperatur und normalem Druck (0°C und 1 Atm.) unabhängig von der chemischen Zusammensetzung des Gases. Diese Zahl, die mit N_0 bezeichnet werden soll, wird meist als Avogradosche Zahl bezeichnet und ihre zahlenmäßige Bestimmung ist naturgemäß von großer Wichtigkeit für die kinetische Theorie der Materie. Leider ist es außerordentlich schwer, die Zahl mit großer Genauigkeit zu bestimmen: viel von den Ungenauigkeiten der numerischen Werte, die in der kinetischen Theorie gebraucht werden, können letzten Endes auf die Ungewißheit bei der Schätzung dieser Zahl zurückgeführt werden. Zum Glück gibt es eine große Zahl von Methoden, die man zur Bestimmung von N_0 gebrauchen kann.

Die beste Bestimmung von N_0 ist die, welche aus dem Werte der Ladung des Elektrons abgeleitet ist. Millikan¹⁾ bestimmt diese mit einem wahrscheinlichen Fehler von etwa 1 Prom. zu

$$\begin{aligned} e &= 4,774 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostatische Einheiten,} \\ &= 1,592 \cdot 10^{-20} \text{ elektromagnetische Einheiten.} \end{aligned}$$

Da $N_0 e$ die Konstante der Elektrolyse ist, und deshalb gleich 9649,6 elektromagnetische Einheiten, so ist der entsprechende Wert von N_0

$$N_0 = 2,705 \cdot 10^{19}.$$

Die Dichte des Wasserstoffs (Molekulargewicht 2,016) bei normaler Temperatur und normalem Druck ist gleich 0,00008987, so daß wir haben, wenn N_1 die Zahl der Moleküle in Gramm-molekül ist,

$$N_0 = 0,00004458 N_1,$$

also entsprechend dem obigen Werte von N_0

$$N_1 = 6,062 \cdot 10^{23}.$$

Eine weniger genaue Bestimmung von N_0 erhält man aus der Untersuchung der Strahlung des schwarzen Körpers.

¹⁾ Phil. Mag. **34**, 1 (1917).

Richardson¹⁾ erhält den Wert $N_0 = 2,76 \cdot 10^{19}$, eine neuere Berechnung jedoch, in welcher Gebrauch von neueren Beobachtungsdaten gemacht wird, zeigt, daß der Wert von N_0 sehr nahe an dem Werte $N_0 = 2,705 \cdot 10^{19}$, der oben angegeben wurde, liegen muß.

Eine andere Bestimmung von N_1 kann aus Beobachtungen der Brownschen Bewegung gewonnen werden. Die Methode wurde zum erstenmal von Perrin entwickelt, der durchaus größere Werte erhielt als die oben angeführten Millikanschen. Neuere Beobachtungen von H. Fletcher²⁾ ergeben den Wert $N_1 = 6,03 \cdot 10^{23}$, mit einem wahrscheinlichen Fehler von etwa 2 Proz.

Für die in dem vorliegenden Buche auszuführenden Berechnungen wollen wir die Millikanschen Werte annehmen:

$$N_0 = 2,705 \cdot 10^{19},$$

$$N_1 = 6,062 \cdot 10^{23}, \text{ die Zahl der Moleküle im Grammmolekül,}$$

$$e = 4,774 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostatische Einheiten.}$$

Demnach sind bei 0°C und 1 Atm. Druck (760 mm) $2,705 \cdot 10^{19}$ Moleküle im Kubikzentimeter enthalten. Unter anderen Umständen ist diese Zahl natürlich der Dichte direkt proportional.

Die mittlere Entfernung zwischen zwei benachbarten Molekülen beim Atmosphärendruck ist demnach ungefähr $(2,705 \cdot 10^{19})^{-1/3}$ oder $3,33 \cdot 10^{-7}$ cm. Bei einem Druck von ein milliontel Atmosphäre (0,00076 mm) vergrößert sich diese Entfernung auf $3,33 \cdot 10^{-6}$ cm (0,00033 mm).

Die Masse eines Moleküls. Da wir $N_1 = 6,06 \cdot 10^{23}$ angenommen haben, müssen wir die Masse eines Atoms mit der Einheit des Atomgewichts zu $(6,062 \cdot 10^{23})^{-1}$ g oder $1,651 \cdot 10^{-24}$ g annehmen. Es wird also das Wasserstoffatom mit dem Atomgewicht 1,008 die Masse $1,662 \cdot 10^{-24}$ g besitzen und die Massen der Moleküle werden ihrem Molekulargewicht proportional sein; die von Sauerstoff z. B. beträgt $52 \cdot 10^{-24}$ g.

Geschwindigkeit. Die Geschwindigkeit der Moleküle hängt nicht von der Bestimmung der Avogadroschen Zahl ab und ist mit sehr großer Genauigkeit bekannt (siehe § 150).

Für Luft bei einer Temperatur von 15°C beträgt die mittlere Geschwindigkeit ungefähr 459 m/sec, für Wasserstoff bei 0°C un-

¹⁾ Electron theory of Matter, S. 356.

²⁾ Phys. Rev. 4, 440 (1914).

gefähr 1694 m/sec. Was die Geschwindigkeiten unter anderen Umständen betrifft, kann man sagen, daß roh ausgedrückt, die mittlere Geschwindigkeit eines Moleküls vom Molekulargewicht m bei einer Temperatur von Θ Zentigraden proportional ist zu $\sqrt{273 + \Theta}$ und umgekehrt proportional zu \sqrt{m} , so daß z. B. die Geschwindigkeit des Sauerstoffmoleküls annähernd ein Viertel von der des Wasserstoffmoleküls bei der gleichen Temperatur ist. Die Geschwindigkeit ist unabhängig von der Dichte des Gases. Eine Tabelle der Geschwindigkeiten wird an einer späteren Stelle angeführt (§ 151).

Da die Moleküle von Wasserstoff bei 0°C sich mit einer mittleren Geschwindigkeit von 1694 m/sec bewegen, beträgt die gesamte Strecke, die von den $2,705 \cdot 10^{19}$ Molekülen in einem Kubikzentimeter Wasserstoff bei 0°C zurückgelegt wird, $458 \cdot 10^{17}$ km/sec.

Größe. Es ist eine ziemlich schwierige Sache, die Größe eines Moleküls zu bestimmen oder auch nur zu definieren. Die Schwierigkeit erwächst in erster Linie aus unserer Unkenntnis der Gestalt und anderer Eigenschaften des Moleküls. Wenn man wüßte, daß die Moleküle elastische Kugeln seien, so wäre die Frage einfach genug und die Größe des Moleküls würde durch den Durchmesser der Kugel gemessen werden. Wenn man jedoch annimmt, daß die Moleküle in erster Näherung elastische Kugeln seien, so führt der Versuch zu widersprechenden Resultaten für die Durchmesser dieser Kugeln, woraus hervorgeht, daß die ursprüngliche Annahme nicht gerechtfertigt ist. Die Divergenz kommt nicht allein davon, daß die Gestalt der Moleküle nicht kugelförmig ist, sondern auch daher, daß die Moleküle von Kraftfeldern umgeben sind, und in den meisten Experimenten ist die Ausdehnung des Kraftfeldes und nicht die des Moleküls selbst ausschlaggebend.

Wenn wir gleichwohl übereinkommen, die Moleküle in roher Annäherung als elastische Kugeln anzusehen, so finden wir, daß wir diesen Kugeln im Falle des Wasserstoffs einen Radius von etwa $1,36 \cdot 10^{-8}$ cm zuschreiben müssen. Die Größe müßte eigentlich, genau gesprochen, verschieden sein für verschiedene Moleküle, und genauere Zahlen werden auch später angegeben werden, da jedoch die Differenzen in der Größe den Fehler, der durch die Annahme eingeführt wird, daß die Moleküle elastische Kugeln sind, kaum übertrifft, ist es nicht nötig, diese Differenzen hier zu dis-

kutieren. Eine eingehende Diskussion über die Einsicht, welche die kinetische Theorie in bezug auf die Größe der Moleküle gewährt, findet man im 14. Kapitel des vorliegenden Buches.

Zahl und Häufigkeit der Zusammenstöße. Betrachtet man das Wasserstoffmolekül als eine Kugel vom Radius $1,36 \cdot 10^{-8}$ cm, so findet man, daß die Zahl der Zusammenstöße pro Kubikzentimeter in Wasserstoff bei 0°C ungefähr $2,037 \cdot 10^{29}$ pro Sekunde beträgt.

Freie Weglänge. Jeder Zusammenstoß begrenzt zwei freie Weglängen, daher ist die Zahl der freien Weglängen, die in dem soeben betrachteten Gase beschrieben wird, etwa $4,07 \cdot 10^{29}$ pro Sekunde. Wir erwähnten bereits, daß die gesamte Strecke — das ist die Summe aller dieser freien Weglängen — $459 \cdot 10^{22}$ cm ausmacht. Durch Division finden wir daraus, daß die mittlere freie Weglänge $1,125 \cdot 10^{-5}$ cm beträgt.

Es ist klar, daß die mittlere freie Weglänge, die eine reine Länge ist, bloß von dem Durchmesser der Moleküle und von der Zahl der Moleküle im Kubikzentimeter abhängen wird; dagegen wird sie nicht von den Bewegungsgeschwindigkeiten der Moleküle abhängen. Also sind die Werte, die wir für die mittlere freie Weglänge erhalten haben, angenähert für alle Gase richtig, solange wir annehmen, daß die Moleküle aller in gleicher Weise Kugeln vom Radius $1,36 \cdot 10^{-8}$ cm sind. Die freie Weglänge ist, abgesehen hiervon, umgekehrt proportional der Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter des Gases. Zum Beispiel ist in einer Vakuumröhre, in der der Druck $\frac{1}{2}$ mm Hg beträgt, die Gasdichte bloß 1:1520 der normalen Dichte und deshalb die freie Weglänge ungefähr $\frac{1}{6}$ mm.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß die freie Weglänge eines Moleküls ungefähr 400 mal so groß ist als sein Durchmesser, in einem Gase bei normalem Druck und ungefähr 600 000 mal so groß als der Durchmesser, wenn der Druck auf $\frac{1}{2}$ mm Hg erniedrigt wird. Es ist daher in erster Näherung die Annahme durchaus gerechtfertigt, daß die linearen Durchmesser der Moleküle klein sind im Vergleich zu ihrer freien Weglänge.

Vergleichen wir die Werte, die wir für die freie Weglänge erhalten haben, mit den Werten, die wir oben für die Geschwindigkeit der Bewegung gegeben haben, so finden wir, daß im Mittel die Zeit zur Beschreibung einer freien Weglänge von ungefähr

$3 \cdot 10^{-10}$ sec im Falle von Luft unter normalen Bedingungen bis ungefähr 10^{-7} sec im Falle von Wasserstoff bei 0°C und dem Druck von $\frac{1}{2}$ mm Hg variiert.

Die erste Lehre, die wir aus den vorstehenden Zahlen ziehen können, ist die, daß der Mechanismus der kinetischen Theorie außerordentlich „feinkörnig“ ist, wenn er mit den gewöhnlichen Normalmaßen gemessen wird. Die Moleküle sind tatsächlich weder unendlich klein, noch ist ihre Bewegung unendlich schnell, jedoch sind die Einheiten von Zeit und Raum, die für die Messung der Bewegung einzelner Moleküle geeignet sind, so klein im Vergleich selbst mit den kleinsten Größen, die wir noch experimentell messen können, daß die Erscheinungen, die ein Gas aufweist, das in der beschriebenen Weise aufgebaut ist, so weit, als Experiment und menschliche Beobachtung geht, sich nicht von denen eines kontinuierlichen Mediums unterscheiden lassen.

Es gibt noch zwei andere fundamentale Größen, deren numerische Werte häufig in diesem Buche gebraucht werden, nämlich das mechanische Wärmeäquivalent und der absolute Nullpunkt der Temperatur.

Das mechanische Wärmeäquivalent. Die Kalorie ist die Zahl von Wärmeeinheiten, die man braucht, um die Temperatur von 1 g Wasser bei 15°C um 1°C zu erhöhen. In dem *Recueil de Constantes Physiques* (Gautier-Villars, 1913) veröffentlicht unter Mitwirkung der Société Française de Physique, ist als ihr wahrscheinlichster Wert angenommen $J = 4,184 \cdot 10^7$. Der von der Deutschen Physikalischen Gesellschaft¹⁾ angenommene Wert (1910) ist $J = 4,189 \cdot 10^7$. Für das vorliegende Buch nehmen wir an

$$J = 4,184 \cdot 10^7.$$

Der absolute Nullpunkt der Temperatur. Der Wert des absoluten Nullpunktes der Temperatur T_0 , der in dem *Recueil de Constantes Physiques* als wahrscheinlichster angegeben ist, beträgt $-273,09^\circ\text{C}$. Aus einer längeren Untersuchung leitet Callendar²⁾ $-273,10^\circ\text{C}$ als den wahrscheinlichsten Wert ab. In dem vorliegenden Buche wollen wir den Wert

$$T_0 = -273,1^\circ\text{C}$$

annehmen.

¹⁾ Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 12, 11, 476 (1910).

²⁾ Phil. Mag. 5, 95 (1903).

Historische Notiz.

9. Die Entwicklung der kinetischen Theorie erfolgte stufenweise und es ist schwer, irgend einen Zeitpunkt anzugeben, von dem man sagen könnte, daß in ihm die Theorie entstanden wäre, oder einen einzelnen Namen, dem die Ehre zukäme, sie aufgestellt zu haben. Drei Stadien kann man in ihrer Entwicklung abgrenzen. Da ist zunächst das Stadium der bloßen spekulativen Meinung, die von keinem wissenschaftlichen Beweis gestützt ist. Gesetzt, eine große Zahl von Denkern gäbe sich Spekulationen über die Struktur der Materie hin, so ist es nur im Einklang mit den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit, daß einige von ihnen der Wahrheit recht nahe kommen. Eine Meinung jedoch, die schließlich bloß das Resultat hat, nahe der Wahrheit zu sein, bleibt nichtsdestoweniger ohne größeren Wert für den Fortschritt der Wissenschaft als eine irriige Meinung, so lange, bis wissenschaftliche Gründe dafür angegeben werden können, daß die erstere genauer sei als die letztere. Wenn dieser Punkt erreicht ist, kann man sagen, daß die Theorie in das zweite Stadium ihrer Entwicklung getreten ist, die wahren und die falschen Meinungen stehen zwar noch immer in gleicher Weise im Felde, die ersteren jedoch sind mit Waffen zur Abwehr der letzteren ausgerüstet. Im dritten Stadium besteht allgemeine Übereinstimmung, was die allgemeinen Grundlagen der Theorie und ihren Wahrheitsgehalt anlangt, und es wird nicht länger Arbeit darauf verwendet, entgegengesetzte Meinungen zu bekämpfen, sondern vielmehr darauf, die Einzelheiten der Theorie auszuarbeiten und zu versuchen, ihre Grenzen weiter zu stecken.

In ihrem frühesten Stadium ist die Entwicklung der kinetischen Theorie kaum von der der Atomtheorie zu unterscheiden. Die Ansicht, daß die Materie als eine Anhäufung von harten, unteilbaren und einander ähnlichen Teilen anzusehen sei, wurde von Lukretius vertreten, der seine Meinung von Demokrit und Epikur übernommen zu haben scheint, welcher wiederum von Leukippus geleitet worden ist. Diese Theorie wurde neu belebt von Gassendi in der Mitte des 17. Jahrhunderts¹⁾. Anscheinend war Gassendi der erste, der vermutete, daß die Bewegung der Atome allein genügt, um von einer Reihe von Erscheinungen Rechenschaft zu geben, ohne

¹⁾ Syntagma Philosophicum 1658, Lugduni.

die Einführung von Zusatzhypothesen, die diese Erscheinungen speziell erklären sollten. Lasswitz¹⁾ beschreibt Gassendis Leistung folgendermaßen: „Nach dem Vorbild von Demokrit und Epikur erneuerte Gassendi im 17. Jahrhundert die Atomtheorie und arbeitete sie auf Grund der Annahme aus, daß alle materiellen Erscheinungen der unzerstörbaren Bewegung von Atomen zugesprochen und daher als »kinetisch« beschrieben werden können. Gassendis Atome sind frei von allen Qualitäten, mit Ausnahme der absoluten Starrheit, sie sind einander gleich in ihrer Substanz, aber voneinander verschieden in Form und Größe und bewegen sich nach allen Richtungen durch den leeren Raum. Auf dieser Basis erklärt Gassendi eine Anzahl von physikalischen Prozessen, speziell die drei Zustände der Materie und den Übergang von einem in den anderen in einer Weise, die von der modernen kinetischen Theorie sehr wenig verschieden ist.“ Es ist also klar, daß mit Gassendi die Theorie in das zweite Stadium ihres Bestehens eintritt.

Zwanzig Jahre später scheinen Ideen derselben Art unabhängig davon bei Hooke aufgetreten zu sein; es ist ein Verdienst von Prof. Tait²⁾, den Leistungen dieses Mannes in bezug auf die Grundlegung der kinetischen Theorie wieder Anerkennung verschafft zu haben.

Den nächsten Fortschritt der Theorie verdanken wir Daniel Bernoulli³⁾, dem man früher häufig die Priorität der Entdeckung von Gassendi und Hooke zugeschrieben hat. In seiner *Hydrodynamica*, veröffentlicht im Jahre 1738, spricht er die Ansicht aus, daß die Elastizität eines Gases durch die Stöße der Partikel gegen die Begrenzungen hervorgerufen sein könnte. Er leitet das Boylesche Gesetz für den Zusammenhang zwischen Druck und Volumen ab und macht den Versuch, eine allgemeine Relation zwischen Druck und Volumen zu finden, wenn die endliche Größe der Moleküle, die als absolut hart und kugelförmig zugrunde gelegt werden, in Rechnung gezogen wird.

¹⁾ „Der Verfall der kinetischen Atomistik im 17. Jahrhundert.“ Pogg. Ann. 153, 373 (1874).

²⁾ „Hookes Anticipation of the kinetic Theory“. Proc. Roy. Soc. March 16, (1885). Tait's gesammelte Werke II, S. 122.

³⁾ Daniel Bernoulli, „Hydrodynamica“. Argentoria, 1738. Sectio decima „De affectionibus atque motibus fluidorum elasticorum, praecipue autem aeris“.

Nach Bernoulli ist beinahe ein Jahrhundert lang wenig zu verzeichnen. Dann finden wir, daß in rascher Folge Herapath¹⁾ (1821), Waterston (1845), Joule²⁾ (1848), Krönig³⁾ (1856) und Clausius (1857) den Gegenstand aufnehmen. Waterston macht den Versuch, eine wissenschaftliche, mathematische Theorie des Gegenstandes zu begründen, seine Arbeit jedoch, die der Royal Society 1845 vorgelegt wurde, enthält gewisse Ungenauigkeiten und wurde deshalb in den Philosophical Transactions nicht veröffentlicht bis zum Jahre 1892⁴⁾, als sie Lord Rayleigh wegen ihres historischen Interesses veröffentlichte. Clausius berechnet in seiner ersten Arbeit⁵⁾ genau die Beziehung zwischen Temperatur, Druck und Volumen und ferner auch den Wert des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen eines Gases, dessen Moleküle ausschließlich Translationsenergie besitzen. Im Jahre 1859 stellt sich Cl. Maxwell in die Reihe der Mitarbeiter zu der Theorie durch die Vorlesung einer Arbeit über diesen Gegenstand vor der British Association at Aberdeen⁶⁾. Es ist vermutet worden, daß Maxwell zuerst durch seine Untersuchungen über die Bewegung der Saturnringe, die ihm den Adamspreis vom Jahre 1857⁷⁾ einbrachte, dazu geführt wurde, sich für die Sache zu interessieren. In der Hand von Clausius und Maxwell entwickelt sich die Theorie mit großer Schnelligkeit, so daß man, um die Geschichte des Gegenstandes von diesem Zeitpunkt an zu schreiben, schwerlich weniger tun könnte, als einen Bericht über die Theorie in ihrer gegenwärtigen Gestalt zu erstatten. Unter den hervorragenden Mitarbeitern an der Theorie in der Zwischenzeit zwischen der Zeit von Clausius und Maxwell und dem Ende des 19. Jahrhunderts mögen Boltzmann, Kirchhoff, van der Waals und Lorentz auf dem Kontinent und Tait und Lord Rayleigh in England genannt werden.

¹⁾ Ann. of Phil. (2) 1, 273.

²⁾ British Association Report 1848, Teil II, S. 21. Memoirs of the Manchester, Literary and Philosophical Society (2) 9, 107.

³⁾ Pogg. Ann.

⁴⁾ Phil. Trans. 183, 1.

⁵⁾ „Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen.“ Pogg. Ann. 100, 353.

⁶⁾ Phil. Mag. Jan. u. July 1860; Collected works 1, 377.

⁷⁾ Siehe W. D. Niven, Vorwort zu Maxwells gesammelten Werken XV.

In der erwähnten Zwischenzeit hatten sich um die Theorie, um einen Ausspruch Lord Kelvins¹⁾ zu gebrauchen, „die Wolken des 19. Jahrhunderts über der dynamischen Theorie der Wärme zusammengeballt“. In seiner Vorlesung im letzten Jahre dieses Jahrhunderts sagt²⁾ Lord Kelvin: „Die Schönheit und Klarheit der dynamischen Theorie, die behauptet, daß Wärme und Licht Arten von Bewegung seien, ist gegenwärtig von zwei Wolken verhüllt.“ Die erste dieser Wolken hängt mit der Frage nach der Konstitution des Äthers zusammen und braucht uns hier nicht zu beschäftigen; die zweite Wolke wurde über die Theorie der Gase durch Schwierigkeiten ähnlicher Natur geworfen, wie sie am Ende des § 7 erwähnt worden sind. Diese Wolke ist jetzt zum großen Teil durch die Entwicklung der Quantentheorie zerstreut, eine Theorie, welche an geeigneter Stelle in dem vorliegenden Buche auseinandergesetzt werden soll. Es möge noch erwähnt werden, daß seit der Zeit, da die Quantentheorie im Jahre 1901 ins Leben trat, das Wachstum der kinetischen Theorie beinahe genau identisch mit dem Wachstum der Quantentheorie vor sich gegangen ist.

2. Kapitel.

Das Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung.

I. Die Methode der Zusammenstöße.

10. Die mathematischen Schwierigkeiten der Sache beginnen, wenn wir versuchen, das Gesetz zu besprechen, gemäß dem sich die Geschwindigkeiten der Moleküle um ihren Mittelwert gruppieren. Wir haben zwar selbstverständlich die Freiheit, ein imaginäres Gas zu betrachten, in dem die Geschwindigkeiten anfangs nach einem beliebigen Gesetz verteilt sind, aber im allgemeinen wird jeder Zusammenstoß, der stattfindet, bestrebt sein, dieses Gesetz zu verändern. Das Problem besteht nun darin, zu suchen, ob es irgend ein Gesetz gibt, das im ganzen und großen durch die Zusammenstöße unverändert bleibt; und wenn es ein solches gibt ob die Geschwindigkeiten der Gasmoleküle, wenn sie von irgend

¹⁾ Phil. Mag. 2, 1 (1901).

²⁾ Vortrag, gehalten an der Royal Institution of Great Britain, Freitag, 27. April 1900.

einem willkürlich angenommenen Gesetz ausgehen, dahin streben, nach einer genügend langen Zeit ein bestimmtes Gesetz zu befolgen, das unabhängig von dem speziellen Gesetz ist, von dem das Gas ausgegangen ist.

Es gibt zwei vollkommen verschiedene Methoden, dieses Problem zu behandeln, die in diesem Kapitel und in dem folgenden entwickelt werden, während die Beziehung zwischen ihnen im 4. Kapitel diskutiert wird. Dieses Kapitel enthält die klassische Methode, deren Entwicklung vor allem Clausius, Maxwell und Boltzmann zuzuschreiben ist. (Siehe § 60.)

Die Definition der Dichte.

11. Es besteht keine Schwierigkeit, die Dichte einer kontinuierlichen Substanz zu definieren. Nehmen wir ein kleines Volumen v , das einen gegebenen Punkt P einschließt, und bezeichnen wir mit m die Masse der Materie, die in diesem Volumen eingeschlossen ist, dann folgt aus der Annahme der Kontinuität offenbar, daß das Verhältnis m/v sich einem bestimmten Grenzwert ρ nähert, wenn das Volumen v so lange zusammenschrumpft, bis es unendlich klein wird, während es immer noch den Punkt P einschließt. Wir definieren dann die Dichte im Punkte P als diesen Grenzwert ρ .

Wenn andererseits, wie in der kinetischen Theorie, die Materie aus diskreten Molekülen aufgebaut ist, so besteht wiederum keine Schwierigkeit, die Dichte zu definieren, wenn die Materie homogen ist und wenn weiter angenommen werden kann, daß eine unendlich große Menge von ihr vorhanden ist. In diesem Falle nehmen wir ein Volumen V und setzen voraus, daß darin die Masse M enthalten sei. Aus der Homogenität der Materie geht nun sicherlich hervor, daß das Verhältnis M/V sich einem bestimmten Grenzwert ρ nähert, wenn V unendlich zunimmt. Wie früher definieren wir die Dichte der Materie als den Grenzwert ρ .

Das Gas der kinetischen Theorie wird im allgemeinen zwar weder kontinuierlich noch homogen sein. Es wird infolgedessen unmöglich sein, eine allgemeine Definition nach dem Muster der zwei vorhergehenden zu machen, denn um dies zu tun, müßten wir verlangen, daß das Volumenelement gleichzeitig unendlich groß

und unendlich klein wird. In bezug auf die wirklich in der Natur herrschenden Bedingungen jedoch ist dieser Einwand nicht ernstlich. Wir können ein Volumenelement finden, das ohne nennenswerten Fehler gleichzeitig als unendlich groß im Vergleich mit den Abständen zwischen den benachbarten Molekülen und als unendlich klein verglichen mit den Bereichen, in denen sich die Dichte des Gases verändert, angesehen werden kann. Zum Beispiel kann die Dichte eines Gases im allgemeinen als homogen in einem Würfel angesehen werden, dessen Kante gleich 1 mm ist, während ein solcher Würfel im Verhältnis zu den Abmessungen der Molekularstruktur groß ist, da er, wie bereits erwähnt worden ist, ungefähr $2,75 \cdot 10^{16}$ Moleküle im Falle eines Gases unter normalen Bedingungen von Druck und Temperatur enthält.

Das Verhältnis der Masse, die in einem derartigen Volumenelement enthalten ist, zum Volumen dieses Elements, gibt die Massendichte des Gases. Setzen wir „Zahl der Moleküle, deren Mittelpunkt enthalten ist ...“ an Stelle von „Masse, enthalten in...“, so liefert diese Definition die Molekulardichte des Gases. Wir werden es zweckmäßig finden, die Massendichte mit ρ und die Molekulardichte mit ν zu bezeichnen. Ist m die Masse eines Moleküls, so haben wir

$$(1) \quad \rho = m\nu.$$

Man sieht, daß diese Dichtedefinition logisch nicht vollkommen ist, aber man muß auch zugeben, daß sie für den praktischen Gebrauch angemessen ist. Die Schwierigkeit, eine logisch einwandfreie Definition zu erhalten, ist von Burbury¹⁾ diskutiert worden. Einer ähnlichen Schwierigkeit begegnet man häufig in statistischen Arbeiten: man betrachte z. B. die Aussage, „die Bevölkerungsdichte in gewissen Teilen Londons beträgt bis 105 per Morgen“.

12. Ist Ω ein Volumen, in dem die Dichte überall merklich konstant ist, so wäre die Zahl der Moleküle, deren Mittelpunkte in diesem Volumen enthalten sind, gleich $\Omega\nu$, wenn die vorstehenden Definitionen logisch vollkommen wären. Da dies aber nicht der Fall ist, so müssen wir untersuchen, innerhalb welcher Grenzen die Aussage richtig ist, daß die Zahl der Moleküle gleich

¹⁾ S. H. Burbury, *Kinetic theory of Gases*, S. 3.

ist Ωv . Sie ist sicherlich nicht buchstäblich wahr, da im allgemeinen weder Ω noch v ganzzahlig sein werden, während die Zahl der Moleküle, deren Mittelpunkte in dem Volumen Ω enthalten sind, notwendig eine ganze Zahl sein muß. In der Sprache der Wahrscheinlichkeitsrechnung bedeutet die Aussage, daß die „Erwartung“ der Molekülzahl in dem in Frage stehenden Bereich gleich ist Ωv . Jede Berufung auf die Theorie der Wahrscheinlichkeit bringt es mit sich, daß eine gewisse Summe von Kenntnis gegeben ist, während wir in Unkenntnis der übrigbleibenden Tatsachen bleiben. In diesem Spezialfall ist das, was man weiß, daß die Molekulardichte innerhalb des Bereichs Ω gleich ist v ; was man nicht weiß, ist die Stellung der einzelnen Gasmoleküle.

Unter dieser Voraussetzung wird es gestattet sein, zu sagen, daß die Zahl der Moleküle in dem Volumenelement $dx dy dz$, verteilt nach dem Zufall, gleich ist $v dx dy dz$. Damit ist gemeint, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, den Mittelpunkt eines Moleküls im Innern des Volumenelements zu finden, gleich ist $v dx dy dz$.

Die Definition des Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes.

13. Die Schwierigkeiten der beiden letzten Abschnitte kehren wieder, wenn wir den Versuch machen, das Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung zu definieren. Tatsächlich haben wir nunmehr zu berücksichtigen, daß ein Molekül sechs Koordinaten besitzt — die Raumkoordinaten seines Schwerpunkts, die wir mit x, y, z bezeichnen, und die entsprechenden Geschwindigkeitskoordinaten, die wir u, v, w nennen wollen. In den beiden letzten Abschnitten haben wir im wesentlichen das Gesetz der Verteilung der Koordinaten x, y, z diskutiert; nunmehr haben wir das Gesetz der Verteilung der Geschwindigkeiten u, v, w zu besprechen.

Nehmen wir irgend einen gedachten festen Punkt als Ursprung an und ziehen von diesem Punkte ein System von Strahlen, die nach Größe und Richtung die Geschwindigkeiten der verschiedenen Gasmoleküle darstellen sollen. Bezogen auf rechtwinklige Achsen, werden die Koordinaten der Endpunkte dieser Strahlen gleich u, v, w , den Geschwindigkeitskoordinaten der entsprechenden Moleküle sein. Eine Diskussion über das Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung ist genau äquivalent mit einer Diskussion über das Gesetz der Dichte dieser Punkte.

Abgesehen von den oben besprochenen Beschränkungen (§ 12) können wir die Dichte dieser Punkte in der bereits erläuterten Weise definieren. Bezeichnen wir diese Dichte mit τ , so können wir gemäß unserer früheren Übereinkunft sagen, daß die Zahl der Moleküle, deren Geschwindigkeiten zwischen u und $u + du$, v und $v + dv$, w und $w + dw$ liegen, gleich $\tau du dv dw$ ist, wo τ die „Punktdichte im Punkte u, v, w “ ist. Wir werden es angemessen finden, τ durch Nf zu ersetzen, wo N die Gesamtzahl der Moleküle ist, deren Geschwindigkeiten dargestellt worden sind. Wenn es sich als notwendig erweisen sollte, den Punkt u, v, w , in dem f gemessen wird, näher zu bezeichnen, so werden wir $f(u, v, w)$ an Stelle von f schreiben.

Um die ständige Wiederholung zu vermeiden, wollen wir übereinkommen, ein Molekül, dessen Geschwindigkeitskomponenten zwischen u und $u + du$, v und $v + dv$, w und $w + dw$ liegen, als ein Molekül der Klasse A zu bezeichnen.

14. Die Gesamtzahl der Moleküle der Klasse A ist daher gleich

$$Nf(u, v, w) du dv dw,$$

und da im ganzen N Moleküle vorhanden sind, folgt, daß die Wahrscheinlichkeit, daß die Geschwindigkeit eines aufs Geratewohl ausgewählten Moleküls Komponenten zwischen u und $u + du$, v und $v + dv$, w und $w + dw$ hat, gleich ist $f(u, v, w) du dv dw$.

Im Einklang mit der Definition des § 12 können wir sagen, daß die Zahl der zur Klasse A gehörigen Moleküle, die sich in dem Volumenelement $dx dy dz$ verteilt nach dem Zufall befinden, gleich ist

$$(2) \quad f(u, v, w) du dv dw dx dy dz.$$

Wörtlich ausgelegt ist diese Aussage unverständlich, da $du dv dw dx dy dz$ eine von sechster Ordnung kleine Größe ist; dagegen in dem bereits erklärten Sinne interpretiert, kann weder gegen ihre Verständlichkeit noch gegen ihre Richtigkeit eine Einwendung erhoben werden.

Die Annahme der molekularen Unordnung.

15. Stellen wir uns vor, daß wir an Stelle des Elements $dx dy dz$, das aufs Geratewohl ausgewählt worden ist, ein Element in der unmittelbaren Nachbarschaft eines zweiten Moleküls zugrunde gelegt hätten, dessen Geschwindigkeitskomponenten, wie

man wüßte, zwischen u' und $u' + du'$, v' und $v' + dv'$, w' und $w' + dw'$ liegen. Wir wollen es ein Molekül von der Klasse B nennen. Wir sind nun nicht mehr länger berechtigt zu sagen, daß die Wahrscheinlichkeit, ein Molekül der Klasse A im Innern dieses Elements vorzufinden, durch den Ausdruck (2) gegeben sei. Wären alle Moleküle der Klasse A nach dem Zufall verteilt, und dann die der Klasse B unabhängig davon auch nach dem Zufall verteilt, so wäre die Aussage vielleicht richtig. Wenn sich jedoch das Gas den natürlichen dynamischen Bedingungen gemäß bewegt, ist es sehr gut verständlich, daß beispielsweise Moleküle, die nahezu die gleiche Geschwindigkeit besitzen, das Bestreben haben werden, sich zusammenzuscharen. In diesem Falle wäre die Wahrscheinlichkeit, die wir besprechen, größer als die durch den Ausdruck (2) gegebene, wenn die Geschwindigkeiten der zwei Moleküle aus den Klassen A und B einander nahezu gleich wären; im allgemeinen dürfte sie ebensowohl von u', v', w' als von u, v, w abhängen.

In dem Falle, der in dem vorliegenden Kapitel besprochen wird — wo wir die Moleküle als harte Kugeln ansehen —, ist es üblich anzunehmen, daß die Moleküle, deren Geschwindigkeitskomponenten zwischen irgendwelchen bestimmten engen Grenzen liegen, in jedem Augenblick während der ganzen Bewegung des Gases nach dem Zufall verteilt sind, unabhängig von der Lage oder der Geschwindigkeit der anderen Moleküle, wofern nur zwei Moleküle nicht denselben Raum einnehmen. Die Berechtigung dieser Annahme ist nicht selbstverständlich. In der Tat, nichts als eine Diskussion der dynamischen Gleichungen, welche die Bewegung der Moleküle bestimmen, kann darüber entscheiden, ob die Annahme richtig ist oder nicht. Eine solche Diskussion werden wir im 4. Kapitel durchführen und es wird sich zeigen, daß die Annahme berechtigt ist; für jetzt wollen wir damit zufrieden sein, die Annahme zu machen, ohne ihre Gültigkeit zu untersuchen.

Die durch die Zusammenstöße herbeigeführten Veränderungen, unter der Annahme, daß die Moleküle elastische Kugeln sind.

16. Der Zustand eines Gases ist, vom Standpunkt der Statistik, vollkommen bekannt, wenn die Dichte und das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz in jedem Punkte des Gases bekannt sind. Das Hauptproblem dieses Kapitels, das wir nun in Angriff zu

nehmen beginnen, bildet es, nach dem stationären Zustand zu suchen: das heißt dem Zustand, bei dem die Dichte und das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz mit der Zeit in jedem Punkte des Gases unverändert bleibt.

Wir beginnen mit der Besprechung des einfachsten Falles. Wir setzen nicht nur voraus, daß die Moleküle harte Kugeln sind, sondern auch, daß in jedem Punkte des Raumes die gleichen äußeren physikalischen Bedingungen gelten, und daß das Gas einen unbegrenzten Raum erfüllt. Die letzte dieser Annahmen ist nur eine vorläufige, die uns in den Stand setzt, gesondert diejenigen Bestandteile des Problems zu betrachten, welche durch das Vorhandensein eines begrenzenden Gefäßes eingeführt werden.

Unter den jetzt geforderten Bedingungen werden wir natürlich mit der Annahme beginnen, daß das Gas überall die gleiche Molekulardichte ν und das gleiche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz f besitzt. Da infolgedessen nichts da ist, worin sich die verschiedenen Teile des Raumes voneinander unterscheiden, so wird diese Gleichförmigkeit des Raumes offenbar mit der Zeit beibehalten bleiben, die wirkliche Gestalt der Funktion f wird sich jedoch mit der Zeit verändern.

17. Die erste Aufgabe ist es, einen Ausdruck für die Änderung der zur Klasse A gehörigen (Definition siehe auf S. 23) Moleküle während des Zeitintervalls dt zu finden. Da die Bewegung der Moleküle mit gleichförmiger Geschwindigkeit erfolgt, ausgenommen dann, wenn ein Zusammenstoß stattfindet, ist es klar, daß ein Molekül nur dann, wenn ein Zusammenstoß stattfindet, in die Klasse A eintreten oder sie verlassen kann. Wir beginnen mit der Betrachtung derjenigen Moleküle, die die Klasse A infolge eines Zusammenstoßes verlassen. Betrachten wir eine spezielle Art von Zusammenstößen, die wir einen Zusammenstoß der Klasse α nennen wollen. Diese Zusammenstöße können durch die drei folgenden Bedingungen definiert werden:

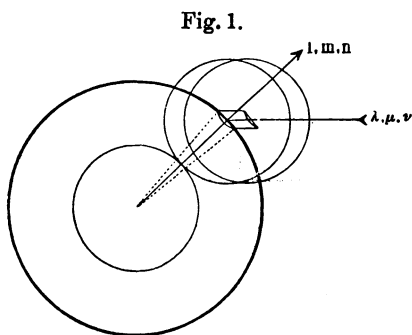
1. Eines der beiden zusammenstoßenden Moleküle muß der Klasse A angehören.

2. Das andere der zusammenstoßenden Moleküle muß der Klasse B angehören (Definition auf S. 24).

3. Die Richtung der Geraden, die die Mittelpunkte der beiden Moleküle im Moment des Stoßes verbindet, muß derart

sein, daß eine parallel zu ihr vom Mittelpunkt einer festen Kugel mit dem Radius 1 zu deren Oberfläche gezogene Gerade diese Oberfläche innerhalb eines kleinen Flächenelements $d\omega$ trifft, das so gelegen ist, daß die Richtungskosinus der Geraden von seinem Mittelpunkt zum Mittelpunkt der Kugel gleich l, m, n sind.

Die Zahl der Moleküle der Klasse A ist $\nu f(u, v, w)$ pro Volumeneinheit, und für jedes davon besteht die Möglichkeit, an einem Zusammenstoß der Klasse α teilzunehmen. Sei σ der Durchmesser eines Moleküls, und denken wir uns eine Kugel vom Radius σ um jedes Molekül konzentrisch zu demselben geschlagen. Wenn sich das Molekül bewegt, so soll sich die Kugel



auch bewegen, und zwar so, daß sie dabei konzentrisch bleibt, aber nicht mit dem Molekül mitrotiert. Soll ein Zusammenstoß der Klasse α stattfinden, so muß der Mittelpunkt des zweiten Moleküls — von der Klasse B — im Moment des Stoßes auf dieser Kugel liegen und ferner, da auch die Bedingung 3 befriedigt

sein muß, in dem kleinen Flächenelement vom Flächeninhalt $\sigma^2 d\omega$. In Fig. 1 ist die Kugel vom Radius σ dick ausgezogen. Die anderen Kugeln bezeichnen die zwei Moleküle unmittelbar vor dem Stoße und im Moment des Stoßes.

Da wir voraussetzen, daß ein Zusammenstoß der Klasse α stattfindet, sehen wir, daß sich vor dem Stoße das zweite Molekül relativ zum ersten mit einer Geschwindigkeit bewegt haben muß, deren Komponenten bis auf unendlich kleine Größen gleich $u' - u, v' - v, w' - w$ sind, wir wollen sagen, mit einer Geschwindigkeit V in der Richtung λ, μ, ν . Ferner muß in der unendlich kurzen Zeit δt vor dem Zusammenstoß der Mittelpunkt des zweiten Moleküls auf dem kleinen Element vom Flächeninhalt $\sigma^2 d\omega$ gelegen sein, das wir erhalten, wenn wir das Element $\sigma^2 d\omega$ aus einer Anfangslage auf der Kugeloberfläche über die Distanz $V\delta t$ in der Richtung $-\lambda, -\mu, -\nu$ bewegen. Wenn daher in dem Zeitintervall δt ein Zusammenstoß stattfinden soll, so muß der Mittelpunkt des zweiten Moleküls zu Beginn dieses Zeitintervalls

innerhalb des Zylinders gelegen sein, der durch die Bewegung des ursprünglichen Elements über die Strecke $V dt$ in derselben Richtung beschrieben wird. Das Volumen dieses Zylinders ist gleich seiner Grundfläche multipliziert mit seiner Höhe. Die erstere ist gleich $\sigma^2 d\omega$, die letztere gleich $V dt \cos \Theta$, wo Θ der Winkel zwischen der Zylinderachse und dem Lot auf die Grundfläche ist. Die Richtungskosinus der Achse sind $-\lambda$, $-\mu$, $-\nu$, die des Lotes auf die Grundfläche sind offenbar l , m , n , so daß

$$(3) \quad \cos \Theta = -(l\lambda + m\mu + n\nu).$$

Daher ist das Volumen des Zylinders $V \sigma^2 \cos \Theta d\omega dt$, so daß für irgend ein einzelnes Molekül der Klasse A die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Mittelpunkt des Moleküls der Klasse B zu Beginn des Intervalls dt innerhalb dieses Zylinders liegt, gemäß § 15 gleich ist

$$vf(u', v', w') du' dv' dw' V \sigma^2 \cos \Theta d\omega dt.$$

Dies ist also die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül der Klasse A innerhalb des Zeitintervalls dt einen Zusammenstoß der Klasse α erleidet. Die Zahl der Moleküle der Klasse A pro Volumeneinheit beträgt $\nu f(u, v, w) du dv dw$, so daß die „Erwartung“ der gesamten Stoßzahl der Klasse α , die in der Zeit dt pro Volumeneinheit vor sich geht, gleich ist

$$(4) \quad \nu^2 f(u, v, w) f(u', v', w') V \sigma^2 \cos \Theta du dv dw du' dv' dw' d\omega dt.$$

18. Wir betrachten nun eine zweite Type von Stößen, die der Klasse β . Dies sollen derartige Zusammenstöße sein, daß durch sie ein Molekül in die Klasse A eintritt und die so definiert sind, daß bei ihnen die folgenden drei Bedingungen erfüllt sind:

1. Nach dem Zusammenstoß soll das eine der Moleküle der Klasse A angehören.

2. Nach dem Zusammenstoß soll das andere Molekül der Klasse B angehören.

3. Die Verbindungslinien der Mittelpunkte während des Stoßes sollen derselben Bedingung unterliegen wie für einen Zusammenstoß der Klasse α (S. 25).

Die Geschwindigkeiten vor dem Stoße kann man ohne Schwierigkeit finden. Denn die Relativgeschwindigkeit kann in zwei Teile gespalten werden, einen in der gemeinsamen Tangentialebene

durch den Berührungspunkt auf den Kugeln und einen anderen längs der Zentrallinie. Von diesen bleibt der erste beim Stoß ungeändert, während der zweite seine Richtung umkehrt, aber in seiner Größe ungeändert bleibt. Nun muß die Normalkomponente der Relativgeschwindigkeit nach dem Stoße, damit die drei Bedingungen erfüllt sind, ebenso groß sein wie für einen Zusammenstoß der Klasse α vor dem Stoße, also gleich $V \cos \Theta$. Nach Gleichung (3) haben wir

$$V \cos \Theta = -V(l\lambda + m\mu + n\nu) = l(u - u') + m(v - v') + n(w - w').$$

Seien $\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}$ und $\bar{u}', \bar{v}', \bar{w}'$ die Komponenten der Geschwindigkeiten von zwei Molekülen, derart, daß nach dem Stoße in der Richtung der Zentralen mit den Richtungskosinus l, m, n die Geschwindigkeiten gleich u, v, w bzw. u', v', w' sind, dann muß nach dem soeben Gesagten gelten:

$$(5) \bar{u} = u - l V \cos \Theta = u - \{l^2(u - u') + lm(v - v') + ln(w - w')\};$$

$$(6) \bar{u}' = u' + l V \cos \Theta = u' - \{l^2(u' - u) + lm(v' - v) + ln(w' - w)\}.$$

Die Zahl der Zusammenstöße pro Volumeneinheit, derart, daß vor dem Stoße die Geschwindigkeitskomponenten zwischen \bar{u} und $\bar{u} + d\bar{u}$ usw. und zwischen \bar{w}' und $\bar{w}' + d\bar{w}'$ usw. liegen, und daß ferner die dritte Bedingung von S. 27 durch die Zentrallinie im Moment des Stoßes befriedigt wird, ist, wie man durch Vergleich mit dem Ausdruck (4) sieht, gleich

$$(7) \quad v^2 f(\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}) f(\bar{u}', \bar{v}', \bar{w}') V \sigma^2 \cos \Theta d\bar{u} d\bar{v} d\bar{w} d\bar{u}' d\bar{v}' d\bar{w}' d\omega dt.$$

19. Alle diese Zusammenstöße werden zur Klasse β gehören, wofern nur die durch $d\bar{u}, d\bar{v}$ usw. bestimmten Grenzen derart gewählt sind, daß die durch die Gleichungen (5) und (6) gegebenen Werte von u, v, w innerhalb der angemessenen Grenzen u und $u + du, v$ und $v + dv$ usw. liegen. Um die Gesamtzahl der Zusammenstöße der Klasse β zu erhalten, müssen wir den Ausdruck (7) über alle Werte von \bar{u}, \bar{v} usw. integrieren, für die u, v usw. innerhalb dieser Grenzen liegen.

Zu diesem Zwecke müssen wir bloß das Verhalten der zwei Produkte von Differentialen

$$du dv dw du' dv' dw' \quad \text{und} \quad d\bar{u} d\bar{v} d\bar{w} d\bar{u}' d\bar{v}' d\bar{w}'$$

ins Auge fassen. Wir benutzen das Theorem von Jacobi, welches besagt, daß

$$(8) \quad d\bar{u} d\bar{v} d\bar{w} d\bar{u}' d\bar{v}' d\bar{w}' = + \mathcal{A} du dv dw du' dv' dw',$$

wo \mathcal{A} die Determinante

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial \bar{u}}{\partial u}, \frac{\partial \bar{u}}{\partial v}, \frac{\partial \bar{u}}{\partial w}, \frac{\partial \bar{u}}{\partial u'}, \frac{\partial \bar{u}}{\partial v'}, \frac{\partial \bar{u}}{\partial w'} \\ \frac{\partial \bar{v}}{\partial u}, \frac{\partial \bar{v}}{\partial v}, \frac{\partial \bar{v}}{\partial w} \text{ usw.} \\ \dots \dots \dots \end{vmatrix}$$

bedeutet.

Mit Benutzung der durch die Gleichungen (5) und (6) gegebenen Werte finden wir ohne Schwierigkeit, daß $\mathcal{A} = -1$. Den Zahlenwert von \mathcal{A} , der allein benötigt wird, können wir tatsächlich sogar ohne eine wirkliche Rechnung erhalten. Da nämlich die Gleichungen (5) und (6) in bezug auf die Geschwindigkeiten linear sind, kann der Wert der obigen Determinante nicht von den Geschwindigkeiten abhängen. Da ferner die Beziehung zwischen den Geschwindigkeiten vor und nach dem Stoße wegen der Umkehrbarkeit der Bewegung eine gegenseitige ist, so ist es klar, daß wegen Gleichung (8) der einzige mögliche Wert für \mathcal{A} gleich ist ± 1 .

Da nun das in Frage stehende Verhältnis notwendig das positive Zeichen tragen muß, verwandelt sich Gleichung (8) in

$$(9) \quad d\bar{u} d\bar{v} d\bar{w} d\bar{u}' d\bar{v}' d\bar{w}' = du dv dw du' dv' dw'$$

und der Ausdruck (7) kann in der Form geschrieben werden

$$(10) \quad v^2 f(\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}) f(\bar{u}', \bar{v}', \bar{w}') V \sigma^2 \cos \Theta du dv dw du' dv' dw' d\omega dt.$$

Soll diese Zahl wirklich genau alle zur Klasse β gehörigen Stöße umfassen, so müssen die Werte von $du, dv, dw, du', dv', dw'$ genau dieselben sein, die der Beschreibung eines Stoßes der Klasse α entsprechen (S. 25), daher so, wie sie in dem Ausdruck (4) enthalten sind.

20. Gesetzt nun, der Ausdruck (4) werde über alle möglichen Klassen von Zusammenstößen, die bei dem Molekül der Klasse A vorkommen können, summiert oder, was dasselbe ist, der Ausdruck (4) werde über alle möglichen Werte von u', v', w' und über alle Elemente der Kugeloberfläche $d\omega$, für die ein Zusammenstoß möglich ist, integriert. Offenbar wird die so er-

haltene Größe die Gesamtzahl der Moleküle der Klasse A darstellen, die in dem Zeitintervall dt einen Zusammenstoß erfahren ¹⁾. Ebenso gibt der Ausdruck (10), über den gleichen Wertebereich integriert, die Gesamtzahl der Moleküle der Klasse A, die während desselben Intervalls aus dem Zusammenstoß hervorgehen.

Der Gesamtgewinn für die Klasse A in dem Intervall dt ist daher die Differenz dieser zwei Integrale, das ist

$$(11) \quad v^2 du dv dw dt \iiint \int (\bar{f}\bar{f}' - ff') V \sigma^2 \cos \Theta du' dv' dw' d\omega,$$

wenn $ff' \bar{f}\bar{f}'$ geschrieben ist für $f(u, v, w)$, $f(u', v', w')$, $\bar{f}(u, v, w)$ und $\bar{f}(u', v', w')$.

21. Wir wissen, daß die Zahl der Moleküle, die zu Beginn des Intervalls dt zur Klasse A gehörten, gleich $v f du dv dw$ war, während für den Schluß des Intervalls dieselbe Zahl angesetzt werden kann in der Form

$$v \left(f + \frac{\partial f}{\partial t} dt \right) du dv dw.$$

Der Gewinn für die Klasse A ist daher

$$v \frac{\partial f}{\partial t} du dv dw dt.$$

Setzen wir diese Größe gleich der durch den Ausdruck (11) gegebenen, so erhalten wir die Gleichung

$$(12) \quad \frac{\partial f}{\partial t} = v \iiint \int \int (\bar{f}\bar{f}' - ff') V \sigma^2 \cos \Theta du' dv' dw' d\omega.$$

Die Bedingung für den stationären Zustand ist, daß $\partial f / \partial t$ für alle Werte von u, v, w verschwinden muß. Trotzdem kann man durch die Nullsetzung der rechten Seite von Gleichung (12) keinen Fortschritt erzielen: das Problem der Bestimmung des stationären Zustandes muß auf eine andere Weise in Angriff genommen werden.

Das *H*-Theorem.

22. Wir betrachten die Größe H , die definiert sei durch

$$(13) \quad H = \iiint \int f \log f du dv dw,$$

¹⁾ Nicht die Gesamtzahl der Zusammenstöße, die ein Molekül erfährt, das ursprünglich der Klasse A angehört hat, da Zusammenstöße, bei denen beide Moleküle der Klasse A angehören, zweimal gezählt sind.

worin die Integration über alle möglichen Werte von u, v, w zu erstrecken ist, so daß H eine reine Zahl und nicht Funktion von u, v, w ist. Diese Größe hängt ausschließlich von dem Geschwindigkeitsverteilungsgesetz ab und bleibt daher ungeändert, solange dieses Gesetz unverändert bleibt. Die notwendige Bedingung für einen stationären Zustand ist also gegeben durch $dH/dt = 0$. Wir gehen nun daran, die Größe dH/dt im allgemeinen Falle auszuwerten.

Nach dem Intervall dt wird sich der Wert von $f \log f$, der irgendwelchen bestimmten Werten von u, v, w entspricht, jedenfalls verwandelt haben in

$$f \log f + \frac{\partial}{\partial t} (f \log f) dt$$

oder, was auf dasselbe hinausläuft, in $f \log f + (1 + \log f) \frac{\partial f}{\partial t} dt$.

Daher ist der Zuwachs von H , der geschrieben werden kann $dH/dt \cdot dt$, gegeben durch

$$(14) \quad \frac{dH}{dt} dt = \left\{ \iiint (1 + \log f) \frac{\partial f}{\partial t} du dv dw \right\} dt,$$

und wenn wir den Wert von $\partial f/\partial t$ aus Gleichung (12) einsetzen, wird dies

$$(15) \quad \left\{ \frac{dH}{dt} = v \iiint \iiint \iiint \iiint (1 + \log f) (\bar{f} \bar{f}' - f f') \right. \\ \left. V \sigma^2 \cos \Theta du dv dw du' dv' dw' d\omega. \right.$$

23. In Gleichung (13) wird H als die Summe einer Anzahl von Beiträgen angesehen, und zwar von je einem Beitrag von jeder Molekülklasse. In dieser Gleichung ist ferner die Klasse A als die typische angenommen. Hätten wir die Klasse B als die typische angenommen, so hätten wir H in der Form schreiben müssen

$$(16) \quad H = \iiint f' \log f' du' dv' dw',$$

und der Zuwachs von H wäre an Stelle von Gleichung (14) gegeben durch

$$(17) \quad \frac{dH}{dt} = \iiint (1 + \log f') \frac{\partial f'}{\partial t} du' dv' dw'.$$

Um die rechte Seite dieser Gleichung auszuwerten, müssen wir den Wert von $\partial f'/\partial t$ kennen. Nun wird in Gleichung (12)

die Änderung von f als Summe einer Anzahl von Beiträgen aufgefaßt, und zwar von je einem Beitrag von jeder Klasse von Zusammenstößen, bei denen eines der Moleküle entweder vor oder nach dem Stoße der Klasse A angehört, und von den Zusammenstößen sind als typisch die der Klassen α und β angenommen. In ähnlicher Weise können wir $\partial f'/\partial t$ als Summe einer Anzahl von Beiträgen auffassen, und zwar von je einem Beitrag von jeder Klasse von Zusammenstößen, bei denen eines der Moleküle entweder vor oder nach dem Stoße der Klasse B angehört. Als typische Klasse von Zusammenstößen kann man wiederum die Klassen α und β ansehen, und wir erhalten dann für $\partial f'/\partial t$ denselben Ausdruck wie den in Gleichung (12) für $\partial f/\partial t$ gegebenen, nur mit dem Unterschied, daß die akzentuierten Symbole durch unakzentuierte zu ersetzen sind und umgekehrt. In der Tat tauschen die Moleküle A und B ihre Rollen.

Setzen wir nun diesen Wert für $\partial f'/\partial t$ in Gleichung (17) ein, so erhalten wir [vgl. Gleichung (15)]

$$\frac{dH}{dt} = \nu \iiint \iiint \iiint \iiint \iiint (1 + \log f') (\bar{f} \bar{f}' - f f')$$

$$V \sigma^2 \cos \Theta \, du \, dv \, dw \, du' \, dv' \, dw' \, d\omega,$$

eine Gleichung, welche, wie man sieht, mit (15) übereinstimmt bis auf den Umstand, daß die akzentuierten und die unakzentuierten Symbole miteinander vertauscht sind. Addieren wir die beiden erhaltenen Werte für dH/dt , so haben wir

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{dH}{dt} &= \frac{1}{2} \nu \iiint \iiint \iiint \iiint \iiint (2 + \log f f') (\bar{f} \bar{f}' - f f') \\ &V \sigma^2 \cos \Theta \, du \, dv \, dw \, du' \, dv' \, dw' \, d\omega. \end{aligned} \right.$$

Diese Gleichung drückt dH/dt als die Summe einer Zahl von Beiträgen aus, und zwar von je einem für jede mögliche Klasse von Zusammenstößen. Als typische Klasse von Zusammenstößen ist dabei die Klasse α angenommen, in der

$$u, v, w, u', v', w'$$

in

$$\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}, \bar{u}', \bar{v}', \bar{w}'$$

umgewandelt worden ist.

Benutzen wir dieselbe Gleichung, nehmen jedoch als typische Zusammenstöße die der Klasse β an, worin

$$\begin{aligned} & \bar{u}, \bar{v}, \bar{w}, \bar{u}', \bar{v}', \bar{w}' \\ \text{in} & \\ & u, v, w, u', v', w' \end{aligned}$$

verwandelt wurde, so erhalten wir als weitere, wiederum verschiedene Form für dH/dt

$$(19) \quad \left\{ \frac{dH}{dt} = \frac{1}{2} \nu \int \int \int \int \int \int \int \int \int (2 + \log \bar{f} \bar{f}') (ff' - \bar{f} \bar{f}') \right. \\ \left. V \sigma^2 \cos \Theta d\bar{u} d\bar{v} d\bar{w} d\bar{u}' d\bar{v}' d\bar{w}' d\omega. \right.$$

Gleichung (9) setzt uns in den Stand, das Produkt der ersten sechs Differentiale auf der rechten Seite dieser Gleichung durch $d\bar{u} d\bar{v} d\bar{w} d\bar{u}' d\bar{v}' d\bar{w}'$ zu ersetzen, und wenn wir den so umgewandelten Wert von dH/dt zu dem durch Gleichung (18) gegebenen addieren, erhalten wir

$$(20) \quad \left\{ \frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \nu \int \int \int \int \int \int \int \int \int (\log ff' - \log \bar{f} \bar{f}') (\bar{f} \bar{f}' - ff') \right. \\ \left. V \sigma^2 \cos \Theta d\bar{u} d\bar{v} d\bar{w} d\bar{u}' d\bar{v}' d\bar{w}' d\omega. \right.$$

Nun ist $(\log ff' - \log \bar{f} \bar{f}')$ positiv oder negativ, je nachdem ff' größer oder kleiner ist als $\bar{f} \bar{f}'$, und hat daher stets das entgegengesetzte Vorzeichen als $\bar{f} \bar{f}' - ff'$. Daher ist das Produkt

$$(\log ff' - \log \bar{f} \bar{f}') (\bar{f} \bar{f}' - ff')$$

sicherlich negativ, wenn es nicht gleich Null ist. Da ferner $V \cos \Theta$, die Relativgeschwindigkeit in der Richtung der Zentralen vor dem Stoß notwendig für jede Art von Stoß positiv ist, so folgt, daß das Integral der Gleichung (20) stets entweder negativ oder Null ist.

Die Lösung für den stationären Zustand.

24. Damit das Gas sich im stationären Zustand befinde, ist es notwendig, daß, wie bereits erwähnt wurde, dH/dt gleich Null ist. Nun drückt Gleichung (20), wie wir gesehen haben, dH/dt als Summe einer Zahl von Beiträgen aus, und zwar von je einem Beitrag von jeder Type von Zusammenstößen, und jeder Beitrag ist notwendig negativ oder gleich Null. Damit also dH/dt verschwinde, muß jeder einzelne Beitrag verschwinden. Mit anderen Worten, wir müssen für jede Type von Zusammenstößen haben

$$(21) \quad ff' = \bar{f} \bar{f}'.$$

Wir haben gesehen, daß diese Bedingung für den stationären Zustand notwendig ist. Gleichung (12) zeigt, daß sie auch hinreichend ist, denn wenn sie befriedigt ist, dann ist $df/dt = 0$ für jeden Wert von u, v, w . Das Problem der Bestimmung des stationären Zustandes ist damit auf das Problem der Lösung von (21) zurückgeführt. Es erweist sich als zweckmäßig, auf beiden Seiten die Logarithmen zu nehmen und die Gleichung in der Form zu schreiben:

$$(22) \quad \log f + \log f' = \log \bar{f} + \log \bar{f}'.$$

25. Es sei χ eine Funktion der Geschwindigkeiten u, v, w derart, daß, wenn zwei Moleküle zusammenstoßen, die Summe der zu zwei Molekülen gehörigen χ vor dem Stoße gleich ist der Summe der beiden χ nach dem Stoße. Da nach Voraussetzung χ eine Funktion von u, v, w allein sein soll, so wird der Wert von χ für jedes Molekül gleich bleiben, außer, wenn es einen Zusammenstoß erleidet. Wir können daher sagen, daß nach Definition χ zwischen zwei Molekülen austauschbar aber unzerstörbar ist; $\Sigma\chi$ bleibt während der Bewegung unverändert, wenn Σ eine Summation bezeichnet, die über alle Moleküle des Gases zu erstrecken ist.

Es ist klar, daß eine partikuläre Lösung der Gleichung (22)

$$\log f = \chi$$

darstellt. Ferner kann man sehen, daß die Differenz zwischen χ und der allgemeinsten Lösung von (22) derart beschaffen ist, daß sie die dem χ auferlegte Bedingung erfüllt. Seien $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots$ unabhängige Größen, von denen jede diese Bedingungen erfüllt, und nehmen wir an, daß es keine anderen solchen Größen gibt, dann muß die allgemeinste Lösung von (22) lauten:

$$(23) \quad \log f = \alpha_1 \chi_1 + \alpha_2 \chi_2 + \alpha_3 \chi_3 + \dots,$$

wenn $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ voneinander unabhängige und zunächst willkürliche Konstanten sind.

Aus der Dynamik des Stoßes wissen wir, daß es vier Größen gibt, welche die fraglichen Bedingungen erfüllen: nämlich die Energie und die drei Komponenten des linearen Impulses. Das gibt vier Formen für χ : eine fünfte erhalten wir, indem wir χ gleich einer Konstanten setzen, und es ist klar, daß es keine andere geben kann. Denn gäbe es außerdem noch eine andere mögliche Form für χ , so gäbe es fünf Gleichungen, die $\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}$,

\bar{u}' , \bar{v}' , \bar{w}' durch u , v , w , u' , v' , w' ausdrücken, so daß u , v , w , u' , v' , w' bis auf eine Unbekannte bestimmt wären, während es doch zwei Unbekannte geben muß, da die Richtung der Zentrallinie unbekannt ist.

Man sieht demnach, daß die allgemeine Lösung der Gleichung (22) lautet

$$(24) \quad \log f = \alpha_1 m (u^2 + v^2 + w^2) + \alpha_2 m u + \alpha_3 m v + \alpha_4 m w + \alpha_5.$$

Wir ersetzen die Konstanten α_2 , α_3 , α_4 , α_5 durch neue und schreiben die Lösung in der Form

$$\log f = \alpha_1 m [(u - u_0)^2 + (v - v_0)^2 + (w - w_0)^2] + \alpha_6,$$

oder, wenn wir die Konstanten noch einmal verändern,

$$(25) \quad f = A e^{-h m [(u - u_0)^2 + (v - v_0)^2 + (w - w_0)^2]},$$

worin A , h , u_0 , v_0 , w_0 neue willkürliche Konstanten sind.

26. Erteilen wir diesen fünf Konstanten verschiedene Werte, so erhalten wir alle für ein Gas möglichen stationären Zustände. Die verschiedenen Werte der Konstanten hängen von den verschiedenen Werten von $\Sigma \chi_1$, $\Sigma \chi_2$, $\Sigma \chi_3$, $\Sigma \chi_4$, $\Sigma \chi_5$, das heißt von Gesamtenergie, -impuls und -masse des Gases ab. Wir schreiten nun fort in der Bestimmung der Beziehungen zwischen diesen Konstanten und den entsprechenden physikalischen Größen.

Der Wert irgend einer Größe χ pro Volumeneinheit, summiert über alle Moleküle, ist gegeben durch

$$(26) \quad \Sigma \chi = \nu \iiint \chi A e^{-h m [(u - u_0)^2 + (v - v_0)^2 + (w - w_0)^2]} du dv dw.$$

Schreiben wir

$$u - u_0 = \mathbf{u},$$

$$v - v_0 = \mathbf{v},$$

$$w - w_0 = \mathbf{w},$$

so verwandelt sich dies in

$$(27) \quad \Sigma \chi = \nu \iiint \chi A e^{-h m (u^2 + v^2 + w^2)} d\mathbf{u} d\mathbf{v} d\mathbf{w},$$

und wenn wir weiter die Variablen nach dem Schema

$$(28) \quad \begin{cases} \mathbf{u} = c \sin \Theta \cos \Phi, \\ \mathbf{v} = c \sin \Theta \sin \Phi, \\ \mathbf{w} = c \cos \Theta \end{cases}$$

transformieren, erhalten wir die Gleichung

$$(29) \quad \Sigma \chi = \nu \iiint \chi A e^{-h m c^2 \sin^2 \Theta} d\Theta d\Phi dc.$$

Setzen wir $\chi = 1$, so ist $\Sigma \chi$ die Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit und daher gleich ν . Entsprechend wird Gleichung (29) lauten

$$1 = 4\pi A \int_0^{\infty} e^{-hm c^2} c^2 dc,$$

und da bekanntlich der Wert des Integrals ¹⁾ gleich $\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{h^3 m^3}}$ ist, gibt dies die Beziehung

$$(30) \quad A = \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}}.$$

Setzen wir weiter $\chi = u$ in Gleichung (27) ein, dann erhalten wir

$$\Sigma u = \nu A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-hm u^2} u du \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-hm v^2} v dv \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-hm w^2} w dw,$$

wo die rechte Seite verschwindet, da der Wert des ersten Integrals gleich Null ist. Daher ist also $\Sigma u = 0$ oder, was dasselbe ist,

$$\Sigma u = \Sigma u_0 = \nu u_0,$$

u_0 ist also der Mittelwert von u und daher gleich der x -Komponente der mittleren Geschwindigkeit des Gases. Ähnlich sind v_0 und w_0 die y - und z -Komponenten dieser Geschwindigkeit.

Schließlich wollen wir setzen $\chi = u^2 + v^2 + w^2$. Wenn wir diesen Wert in Gleichung (29) einsetzen, erhalten wir

$$\Sigma(u^2 + v^2 + w^2) = 4\pi \nu A \int_0^{\infty} e^{-hm c^2} c^4 dc.$$

Der Wert des Integrals auf der rechten Seite ist bekanntlich ¹⁾ gleich $\frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{h^5 m^5}}$ und das führt zu

$$\Sigma(u^2 + v^2 + w^2) = \frac{3}{2} A \sqrt{\frac{\pi^3}{h^5 m^5}} \nu$$

oder, wenn wir den Wert von A aus Gleichung (30) einsetzen,

$$(31) \quad \Sigma(u^2 + v^2 + w^2) = \frac{3}{2hm} \nu.$$

¹⁾ Betreffs des Wertes dieser und ähnlicher Integrale siehe den Anhang A am Ende des Buches.

Die kinetische Energie pro Volumeneinheit des Gases ist $\Sigma^{1/2} m(u^2 + v^2 + w^2)$, und da $\Sigma \mathbf{u} = \Sigma \mathbf{v} = \Sigma \mathbf{w} = 0$, haben wir

$$(32) \left\{ \begin{aligned} \Sigma^{1/2} m(u^2 + v^2 + w^2) &= 1/2 m \Sigma ((\mathbf{u} + \mathbf{u}_0)^2 + (\mathbf{v} + \mathbf{v}_0)^2 + (\mathbf{w} + \mathbf{w}_0)^2) \\ &= 1/2 m \Sigma (\mathbf{u}^2 + \mathbf{v}^2 + \mathbf{w}^2 + \mathbf{u}_0^2 + \mathbf{v}_0^2 + \mathbf{w}_0^2) \\ &= 1/2 m v \left(\frac{3}{2 h m} + u_0^2 + v_0^2 + w_0^2 \right) \\ &= \frac{3}{4 h} v + 1/2 \rho (u_0^2 + v_0^2 + w_0^2), \end{aligned} \right.$$

wo ρ die durch Gleichung (1) bestimmte Massendichte des Gases ist.

Wir haben nun fünf Relationen zwischen den unbekanntenen Konstanten und der Dichte der kinetischen Energie und dem Impuls des Gases abgeleitet. Daraus geht hervor, daß für gegebene Dichte, kinetische Energie und Impuls die Werte der Konstanten eindeutig sind, da h [durch Gleichung (32), u_0, v_0, w_0 durch die Impulse und A durch Gleichung (30) bestimmt sind. Es gibt also nur einen möglichen stationären Zustand für gegebene Werte der Dichte, der Energie und der Impulse.

Das Gas ist in einem Gefäß eingeschlossen.

27. Damit ist die Bestimmung des stationären Zustandes einer unendlichen Gasmasse vollständig. Wir haben nun die Veränderungen ins Auge zu fassen, welche eintreten, wenn das Gas sich in einem geschlossenen Gefäß befindet. Gesezt, die Wände dieses Gefäßes seien absolut starr und elastisch, so werden wir zeigen, daß das bereits in Gleichung (25) gefundene Geschwindigkeitsverteilungsgesetz, nämlich

$$(33) \quad f = A e^{-h m [(u-u_0)^2 + (v-v_0)^2 + (w-w_0)^2]},$$

auch jetzt noch den stationären Zustand darstellt, unabhängig von der Gestalt des Gefäßes, vorausgesetzt, daß sich dieses Gefäß mit einer Geschwindigkeit u_0, v_0, w_0 bewegt.

Um dies zu beweisen, betrachten wir den Zusammenstoß von Molekülen mit einem einzigen kleinen Element der Wand des begrenzenden Gefäßes. Das Element habe den Flächeninhalt dS , und die Richtungskosinus der Senkrechten dazu seien l, m, n . Wir betrachten diejenige Klasse von Zusammenstößen, bei denen die Geschwindigkeitskomponenten des stoßenden Moleküls vor dem Stoße zwischen

$$(34) \quad u \text{ und } u + du, v \text{ und } v + dv, w \text{ und } w + dw$$

liegen.

Wie früher mögen alle solche Moleküle Moleküle der Klasse A genannt werden. Wir wählen ferner, wie bei den früheren Gelegenheiten (§ 13), den festen Punkt O als Ursprung und stellen die Geschwindigkeiten der verschiedenen Moleküle nach Größe und Richtung durch ein System von Strahlen dar, die von diesem Punkte aus gezogen werden. Alle Moleküle der Klasse A werden durch Strecken dargestellt werden, deren darstellende Punkte innerhalb eines bestimmten kleinen rechtwinkligen Parallelepipeds liegen, dessen rechtwinklige Koordinaten innerhalb der Grenzen (34) liegen (s. Fig. 2).

Es sei P einer dieser Punkte, so daß OP die Geschwindigkeit des entsprechenden Moleküls darstellt. Stellt OR die Geschwindigkeit u_0, v_0, w_0 des Gefäßes dar, dann bedeutet RP die Geschwindigkeit des Moleküls relativ zum Gefäß. Nach dem Zusammenstoß mit dem Element dS wird die

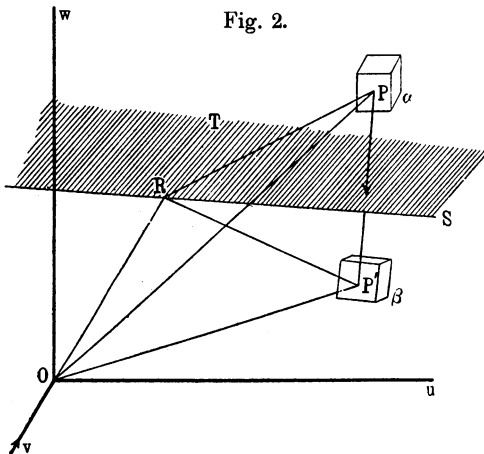


Fig. 2.

Normalkomponente dieser Geschwindigkeit sich umkehren, während die Tangentialkomponente ungeändert bleiben wird. Ist daher TRS eine Ebene

durch R parallel zum Element dS , so ist die Relativgeschwindigkeit nach dem Stoße RP' , wo P' das Spiegelbild von P an der Ebene TRS ist.

Das kleine Parallelepipet, in dem P liegen muß, wenn das entsprechende Molekül zur Klasse A gehören soll, hat als Spiegelbild an der Ebene TRS ein zweites Parallelepipet, das natürlich dasselbe Volumen hat wie das frühere. Wir bezeichnen die zwei Parallelepipede mit α, β und wollen sagen, daß das Molekül der Klasse C angehört, wenn die Geschwindigkeit des Moleküls derart ist, daß die darstellende Strecke ihren Endpunkt in β hat. Wir haben also gesehen, daß ein Molekül der Klasse A durch einen Zusammenstoß in ein Molekül der Klasse C verwandelt wird und umgekehrt, wie aus Symmetriegründen klar ist.

Die Zahl der Moleküle der Klasse A, die mit dem Element dS in der Zeit dt zusammenstoßen, ist gleich der Zahl der Moleküle der Klasse A, die zu Beginn des Zeitintervalls dt in einem gewissen kleinen Zylinder liegen. Ähnlich ist die Zahl der Moleküle der Klasse C, die mit dS in der Zeit dt zusammenstoßen, gleich der Zahl von Molekülen der Klasse C, die zum selben Zeitpunkt innerhalb eines zweiten Zylinders liegen,

Der erste Zylinder hat als Basis dS und als Höhe die von einem Molekül der Klasse A in der Zeit dt zurückgelegte Strecke, gemessen senkrecht zum Element dS . Der zweite Zylinder hat dieselbe Basis dS , jedoch seine Höhe ist gleich der Strecke, die von dem Molekül der Klasse C in der Zeit dt zurückgelegt wird, gemessen senkrecht zu dS . Da die Normalgeschwindigkeit für ein Molekül der Klasse A die gleiche ist wie für eines der Klasse C, so sind die Höhen dieser beiden Zylinder gleich groß, und da ihre Grundflächen gleich sind, sind auch ihre Volumina gleich.

Die Dichte der Moleküle der Klasse A im ersten Zylinder ist gemäß Gleichung (33):

$$v A e^{-hm[(u-u_0)^2 + (v-v_0)^2 + (w-w_0)^2]} du dv dw,$$

und da in Fig. 2 die Koordinaten von P gleich u, v, w , die von R dagegen u_0, v_0, w_0 sind, so haben wir

$$RP^2 = (u - u_0)^2 + (v - v_0)^2 + (w - w_0)^2,$$

und die Dichte der Moleküle der Klasse A im ersten Zylinder ist

$$(35) \quad v A e^{-hmRP^2} \cdot \text{Volumen von } \alpha.$$

Ähnlich ist die Dichte der Moleküle der Klasse B im zweiten Zylinder

$$(36) \quad v A e^{-hmRP'^2} \cdot \text{Volumen von } \beta.$$

Nun ist $RP = RP'$, und das Volumen von α ist, wie wir gesehen haben, gleich dem Volumen von β . Es sind also die Dichten (35) und (36) einander gleich. Da wir nun gezeigt haben, daß auch die beiden Zylinder gleich groß sind, so folgt, daß die Zahl der Moleküle der Klasse A, die in dem Intervall dt mit dem Element dS zusammenstoßen, gleich der Zahl der Moleküle der Klasse C ist, die dasselbe tun. Jedes der ersteren Moleküle verwandelt sich beim Zusammenstoß aus einem Molekül der Klasse A in eines der Klasse C und jedes der letzteren aus einem Molekül der Klasse C in eines der Klasse A. Es bleibt also die Zahl der

Moleküle der Klasse A durch Zusammenstöße mit dem Element dS ungeändert. Dasselbe ist natürlich der Fall für jede andere Klasse von Molekülen und für jedes Oberflächenelement des begrenzenden Gefäßes, woraus wir sehen, daß das Verteilungsgesetz im ganzen durch die Anwesenheit der Wand nicht geändert wird oder, mit anderen Worten, daß das Verteilungsgesetz (33) einen stationären Zustand darstellt.

Nunmehr sind jedoch bloß die zwei Konstanten A und h zu unserer Verfügung im Falle eines Gases, das in ein Gefäß eingeschlossen ist, das sich entweder in Ruhe befindet oder sich mit einer Geschwindigkeit u_0, v_0, w_0 bewegt, und auch diese zwei Konstanten sind noch durch die Beziehung (30) miteinander verknüpft. Durch Variieren dieser Konstanten sind wir in den Stand gesetzt, unserem Gase verschiedene Werte der Gesamtenergie oder, physikalisch gesprochen, verschiedene Temperaturen zu erteilen, und ähnlich, durch Variieren von ν , verschiedene Dichten.

Massenbewegung und Molekularbewegung.

28. Wir haben gesehen, daß der allgemeinste stationäre Zustand, der möglich ist, aus einer Bewegung besteht, die aus einer Massenbewegung und einer Molekularbewegung zusammengesetzt ist. Die Massenbewegung hat die Geschwindigkeitskomponenten u_0, v_0, w_0 , die Molekularbewegung die Geschwindigkeitskomponenten $u - u_0, v - v_0, w - w_0$, die wir mit $\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}$ (S. 35) bezeichnet haben. Die Zahl der Moleküle, deren Molekulargeschwindigkeiten zwischen \mathbf{u} und $\mathbf{u} + d\mathbf{u}$, \mathbf{v} und $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$, \mathbf{w} und $\mathbf{w} + d\mathbf{w}$ liegen, ist gleich der Zahl der Moleküle, deren wirkliche resultierende Geschwindigkeiten zwischen u und $u + d\mathbf{u}$ usw. liegen, also nach Gleichung (25)

$$\begin{aligned} &= A e^{-hm[(u-u_0)^2 + (v-v_0)^2 + (w-w_0)^2]} d\mathbf{u} d\mathbf{v} d\mathbf{w} \\ &= A e^{-hm(\mathbf{u}^2 + \mathbf{v}^2 + \mathbf{w}^2)} d\mathbf{u} d\mathbf{v} d\mathbf{w}. \end{aligned}$$

Wir können also annehmen, daß die Molekulargeschwindigkeiten nach dem Gesetz

$$(37) \quad A e^{-hm(\mathbf{u}^2 + \mathbf{v}^2 + \mathbf{w}^2)} d\mathbf{u} d\mathbf{v} d\mathbf{w}$$

verteilt sind.

Bedienen wir uns des Schemas (28) von Transformationen, so können wir die Geschwindigkeit mit den Komponenten $\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}$ ersetzen durch eine Geschwindigkeit vom Betrag c in einer Rich-

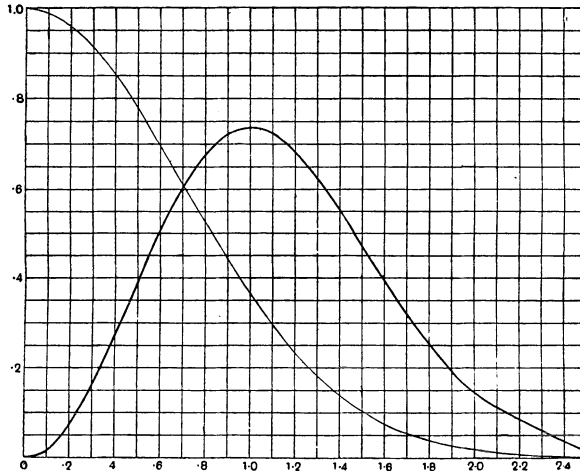
tung, die mit der z -Achse den Winkel Θ einschließt, derart, daß eine Ebene durch diese Richtung und die z -Achse mit der x -Achse den Winkel Φ bildet. Aus dem Verteilungsgesetz (37) wird dann

$$(38) \quad A e^{-h m c^2} c^2 \sin \Theta d \Theta d \Phi d c.$$

Dies zeigt, daß die Geschwindigkeiten der Molekularbewegung gleichmäßig über alle Richtungen im Raume verteilt sind. Das Gesetz der Verteilung der Beträge dieser Geschwindigkeiten, unabhängig von ihrer Richtung im Raume, findet man durch Integration des Ausdrucks (38) nach Θ und Φ zu

$$(39) \quad 4 \pi A e^{-h m c^2} c^3 d c.$$

Fig. 3.



Das Gesetz, das durch den Ausdruck (37) gegeben ist, kann auch in der Form geschrieben werden:

$$(40) \quad A [e^{-h m u^2} d \mathbf{u}] [e^{-h m v^2} d \mathbf{v}] [e^{-h m w^2} d \mathbf{w}],$$

womit ausgedrückt ist, daß die Verteilungen von \mathbf{u} , \mathbf{v} , \mathbf{w} voneinander unabhängig sind.

In Fig. 3 ist die dicke Linie die Kurve

$$y = 2 x^2 e^{-x^2},$$

während die dünne Linie die Kurve

$$y = e^{-x^2}$$

darstellt.

Der Faktor 2 ist in die erste dieser beiden Gleichungen eingeführt, um zu bewirken, daß die beiden Kurven den gleichen Flächeninhalt, nämlich $\frac{1}{2}\sqrt{\pi}$ haben. Die erste Kurve zeigt die Gruppierung der Beträge der Geschwindigkeiten unabhängig von ihrer Richtung im Raume, die zweite die der Beträge einer einzelnen Komponente.

29. Gleichung (32) drückt aus, daß die Gesamtenergie eines Gases als die Summe der Energie einer Massenbewegung und einer Molekularbewegung angesehen werden kann. In der Sprache der älteren Physik würde man sagen, daß die Gesamtenergie zum Teil kinetisch und zum Teil thermisch sei. In der Sprache der kinetischen Theorie sind beide in gleicher Weise kinetisch.

Nehmen wir an, daß das Gefäß, das sich bis dahin mit einer Geschwindigkeit mit den Komponenten u_0, v_0, w_0 bewegt haben soll, plötzlich zum Stillstand gebracht werde. Dies wird offenbar den stationären Zustand des Gases zerstören, aber nach einer genügend langen Zeit wird das Gas einen neuen, und zwar verschiedenen stationären Zustand annehmen. Die Massengeschwindigkeit dieses stationären Zustandes wird selbstverständlich gleich Null sein und die Energie ganz molekular. Auf die einzelnen Moleküle hat dabei keinerlei äußere Kraft eingewirkt, mit Ausnahme der Zusammenstöße mit dem Gefäß, und diese lassen deren Energie ungeändert. Die neue Molekularenergie ist daher gleich der früheren Gesamtenergie. Diese Angaben ermöglichen es uns, den neuen stationären Zustand zu bestimmen. In der Sprache der älteren Physik würde man sagen, daß durch die plötzliche Hemmung der Fortschrittggeschwindigkeit des Gases die kinetische Energie dieser Bewegung sich in Wärme verwandelt hat. In der Sprache der kinetischen Theorie sagen wir, daß die gesamte kinetische Energie neu verteilt worden ist, so daß sie nunmehr zur Gänze molekular ist.

Ein interessantes Forschungsgebiet, obwohl etwas abseits von dem Bereich der reinen kinetischen Theorie, wird durch die Betrachtung der Vorgänge eröffnet, durch die dieser neue Zustand erreicht wird. Um nur einen einfachen Fall zu betrachten, wollen wir annehmen, daß das Gas in einem würfelförmigen Gefäß eingeschlossen sei, und sich ursprünglich in einer Richtung senkrecht zu einer der Seitenflächen bewegt habe. Die hydrodynamische

Theorie des Schalles ist imstande, die Bewegung des Gases für alle Zeiten zu verfolgen, natürlich nur soweit die Annahmen gelten, auf denen die Theorie aufgebaut ist. Die vom hydrodynamischen Standpunkt erhaltene Lösung des Problems lautet so, daß die ursprüngliche Bewegung des Gases ständig in der Form von ebenen Schallwellen im Gase erhalten bleibt, wobei die Wellenfronten alle senkrecht zur ursprünglichen Bewegungsrichtung stehen. Diese Lösung ist selbstverständlich von der aus der kinetischen Theorie abgeleiteten sehr verschieden. Zum Beispiel zeigt die hydrodynamische Lösung an, daß die ursprüngliche Bewegungsrichtung gesondert von anderen Richtungen im Raume für alle Zeiten erhalten bleibt, während die Lösung aus der kinetischen Theorie zeigt, daß bald ein Zustand erreicht wird, bei dem es keinen Unterschied zwischen den verschiedenen Richtungen im Raume gibt.

Die Erklärung für die Divergenz der beiden Lösungen ist naturgemäß in der Verschiedenheit der gemachten Annahmen zu suchen. Die Annahme einer vollkommen reibungslosen Flüssigkeit, die von der Hydrodynamik gefordert wird, ist ein abstraktes Ideal, das logisch unvereinbar mit der von der kinetischen Theorie geforderten molekularen Konstitution der Materie ist. Wir werden in der Tat in einem späteren Teile des Buches imstande sein zu zeigen, daß der wirklichen Viskosität der Gase einfach und vollkommen von der Molekularstruktur Rechnung getragen wird. Beziehen wir Reibungsglieder in die hydrodynamischen Gleichungen ein, so führen diese Gleichungen zu einer Lösung, bei der der Endzustand darin besteht, daß keine Massenbewegung des Gases vorhanden ist. Vom hydrodynamischen Gesichtspunkt hat sich die Energie der ursprünglichen Bewegung durch die Reibung „zerstreut“. Vom Gesichtspunkt der kinetischen Theorie hat sich diese Bewegung in Molekularbewegung umgewandelt. In der Tat erlaubt uns die kinetische Theorie, eine Energie als Molekularbewegung zu behandeln, betreffs derer sich andere Theorien mit der Aussage begnügen müssen, daß sie sich ihrem Gesichtskreis entzogen habe.

Ein von Massenbewegung freies Gas.

30. Im folgenden wollen wir uns damit begnügen, von der Komplikation einer Massenbewegung abzusehen. Wir werden annehmen, daß die Gesamtbewegung der Moleküle aus ihrer Mole-

kularbewegung mit den Komponenten u, v, w besteht, und wir werden setzen:

$$(41) \quad u^2 + v^2 + w^2 = c^2.$$

Wir haben gesehen, daß [gemäß Gleichung (25) und (30)] unter N betrachteten Molekülen

$$(42) \quad N \left(\frac{h m}{\pi} \right)^{3/2} e^{-h m (u^2 + v^2 + w^2)} du dv dw$$

eine Geschwindigkeit haben, deren Komponenten zwischen u und $u + du, \dots$ liegen, während die Zahl derer, deren resultierende Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ liegt, beträgt:

$$(43) \quad 4 \pi N \left(\frac{h m}{\pi} \right)^{3/2} e^{-h m c^2} c^2 dc.$$

Die mittlere Geschwindigkeit aller Moleküle wird gleich dem Mittelwert von c sein und soll durch \bar{c} bezeichnet werden. Sie ist gegeben durch

$$(44) \quad \bar{c} = 4 \pi \left(\frac{h m}{\pi} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-h m c^2} c^3 dc = \frac{2}{\sqrt{\pi h m}}.$$

Es ist zweckmäßig, eine Geschwindigkeit C einzuführen, die so definiert ist, daß der Mittelwert von c^2 gleich C^2 ist. Die mittlere kinetische Energie der Translation eines Moleküls ist dann gleich $\frac{1}{2} m C^2$ und die gesamte kinetische Energie pro Volumeneinheit des Gases $\frac{1}{2} \nu m C^2$ oder $\frac{1}{2} \rho C^2$; sie ist ebenso groß, als wenn sich die Masse ρ mit der Geschwindigkeit C fortbewegen würde.

Nach Gleichung (31) ist νC^2 gleich $\frac{3}{2 h m} \nu$, so daß

$$(45) \quad C^2 = \frac{3}{2 h m}.$$

Ausgedrückt durch C ist die mittlere Geschwindigkeit \bar{c} gegeben durch

$$(46) \quad \bar{c} = \frac{2}{\sqrt{\pi h m}} = \sqrt{\left(\frac{8}{3 \pi} \right)} C = 0,921 \cdot C.$$

Es ist also die kinetische Energie (und wie wir sehen werden auch der Druck) ebenso groß, wie wenn jedes Molekül eine Geschwindigkeit C hätte, die 1,086 mal so groß wäre wie die mittlere Geschwindigkeit.

31. Um rohe Näherungen zur Lösung eines physikalischen Problems zu erhalten, erweist es sich oft als zweckmäßig, anzunehmen, daß alle Moleküle genau die gleiche Geschwindigkeit haben. Damit diese Geschwindigkeit im Einklang mit den wirklichen Werten von Druck und kinetischer Energie sei, muß man annehmen, daß sie gleich C ist.

Eine Vorstellung von dem Betrag des Fehlers, der durch diese Annäherung erwächst, kann man aus dem Studium der Fig. 3 gewinnen. Da nämlich $C^2 = \frac{3}{2hm}$ und da hm bei der Zeichnung der Kurve gleich der Einheit gesetzt wurde, führt die Näherung zu der Annahme, daß die ganze Fläche der Kurve nahe um die Abszisse

$$x = \sqrt{\frac{3}{2}} = 1,225$$

zusammengedrängt ist. Die Annäherung ist also, wie man sieht, sehr roh.

32. Man benötigt mitunter die Kenntnis der Zahl von Molekülen, die in irgend einem Zeitpunkt eine größere Geschwindigkeit haben als eine gegebene Geschwindigkeit c_0 .

Aus einer Gesamtheit von N Molekülen ist die Zahl derer, deren Geschwindigkeit c_0 überschreitet, nach Formel (43)

$$4\pi N \left(\frac{hm}{\pi}\right)^{3/2} \int_{c_0}^{\infty} e^{-hmc^2} c^2 dc,$$

und durch partielle Integration wird daraus

$$2N \left(\frac{hm}{\pi}\right)^{1/2} \left\{ \int_{c_0}^{\infty} e^{-hmc^2} dc + c_0 e^{-hmc_0^2} \right\}.$$

Ausgedrückt durch das Wahrscheinlichkeitsintegral oder die Fehlerfunktion, die durch

$$\psi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-x^2} dx$$

definiert ist, wird diese Zahl gleich

$$(47) \quad N \left(\psi(x) + \frac{2}{\sqrt{\pi}} x e^{-x^2} \right),$$

worin

$$x = (hm)^{1/2} c_0 = \sqrt{\frac{3}{2}} \left(\frac{c_0}{C} \right)$$

ist.

Aus einer Tafel¹⁾ der Funktion $\psi(x)$ ist es leicht, die Zahl der Moleküle zu berechnen, deren Geschwindigkeiten entweder größer als ein bestimmter Wert c_0 sind, oder sich innerhalb eines Bereiches c_0 bis c_1 befinden. Der allgemeine Verlauf der zu erwartenden Werte ist hinreichend deutlich aus der Betrachtung der Kurve der Fig. 3 zu ersehen.

Zahl der Zusammenstöße, mittlere freie Weglänge usw.

33. Wir werden nun die erhaltenen Resultate benutzen, um die Gesamtzahl der Zusammenstöße pro Volumeneinheit des Gases zu berechnen. Die Zahl der Stöße wird durch die Massenbewegung des Gases nicht berührt, so daß wir nach wie vor diese Massenbewegung gleich Null setzen können.

Im Ausdruck (4) fanden wir die Zahl der Zusammenstöße der Klasse α , die pro Volumeneinheit erfolgt, gleich

$$(48) \quad v^2 f(u, v, w) f(u', v', w') V \sigma^2 \cos \Theta \, du \, dv \, dw \, du' \, dv' \, dw' \, d\omega,$$

und das Problem, die Gesamtzahl der Zusammenstöße zu bestimmen, kommt auf die Integration dieses Ausdrucks über alle Werte der Variablen hinaus mit der Bedingung, daß $f(u, v, w)$ die dem stationären Zustand zukommende Form hat, das heißt

$$(49) \quad f(u, v, w) = \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} e^{-h m c^2}.$$

In dem Ausdruck (48) ist V die Relativgeschwindigkeit, und Θ der Winkel zwischen dieser Geschwindigkeit und der Zentrallinie. Ist Φ das Azimut der Zentrallinie, bezogen auf eine bestimmte Ebene, durch die Richtung der Relativgeschwindigkeit, so können wir in Ausdruck (48) $d\omega$ durch $\sin \Theta \, d\Theta \, d\Phi$ ersetzen. Da Zusammenstöße für alle Werte von Φ und für alle Werte von Θ zwischen 0 und $\pi/2$ vorkommen können, müssen wir den Ausdruck (48) von $\Phi = 0$ bis $\Phi = 2\pi$, und von $\Theta = 0$ bis $\Theta = \pi/2$ integrieren. Ausführung der Integration und Einführung von $f(u, v, w)$ aus Gleichung (49) liefert

$$(50) \quad \pi v^2 \left(\frac{h^3 m^3}{\pi^3} e^{-h m (c^2 + c'^2)} \right) V \sigma^2 \, du \, dv \, dw \, du' \, dv' \, dw'$$

¹⁾ Die Werte von $1 - \psi(x)$ stehen in der vierten Spalte der Tabelle im Anhang B.

als Gesamtzahl der Zusammenstöße, bei denen die Moleküle vor dem Stoße Geschwindigkeiten zwischen den gewohnten Grenzen $du dv dw du' dv' dw'$ haben.

Wir wollen nun neue Veränderliche durch die Transformationen

$$\mathbf{u} = \frac{1}{2}(u + u') \text{ usw. } \alpha = u' - u \text{ usw.}$$

eingeführen, derart, daß $\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}$ die Komponenten der Geschwindigkeit des Schwerpunkts der beiden Moleküle und α, β, γ die Komponenten der Geschwindigkeit des zweiten Moleküls relativ zum ersten darstellen. Wir haben

$$\frac{\partial(\mathbf{u}, \alpha)}{\partial(u, u')} = \begin{vmatrix} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \\ -1, 1 \end{vmatrix} = 1,$$

so daß

$$d\mathbf{u} d\mathbf{v} d\mathbf{w} d\alpha d\beta d\gamma = du dv dw du' dv' dw'.$$

Daher ist nach (50) die Zahl der Zusammenstöße, für welche die neuen Variablen in dem Bereich $d\mathbf{u} d\mathbf{v} d\mathbf{w} d\alpha d\beta d\gamma$ liegen,

$$(51) \quad \pi v^2 \left(\frac{h^3 m^3}{\pi^3} e^{-hm(c^2 + c'^2)} \right) V \sigma^2 d\mathbf{u} d\mathbf{v} d\mathbf{w} d\alpha d\beta d\gamma,$$

wenn wir setzen

$$\begin{aligned} V^2 &= (u' - u)^2 + (v' - v)^2 + (w' - w)^2 = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2, \\ c^2 + c'^2 &= u^2 + u'^2 + v^2 + v'^2 + w^2 + w'^2 = 2(\mathbf{u}^2 + \mathbf{v}^2 + \mathbf{w}^2) \\ &\quad + \frac{1}{2}(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2), \end{aligned}$$

oder wenn wir schreiben $\mathbf{u}^2 + \mathbf{v}^2 + \mathbf{w}^2 = \mathbf{c}^2$,

$$c^2 + c'^2 = 2\mathbf{c}^2 + \frac{1}{2}V^2.$$

Wir wollen eine neuerliche Transformation der Veränderlichen vornehmen, gemäß dem Schema:

$$\begin{aligned} \mathbf{u} &= \mathbf{c} \sin \Theta \cos \Phi, & \alpha &= V \sin \psi \cos \chi, \\ \mathbf{v} &= \mathbf{c} \sin \Theta \sin \Phi, & \beta &= V \sin \psi \sin \chi, \\ \mathbf{w} &= \mathbf{c} \cos \Theta, & \gamma &= V \cos \psi. \end{aligned}$$

Damit $\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}$ alle möglichen Werte annehmen, muß Θ von 0 bis π , Φ von 0 bis 2π , und \mathbf{c} von 0 bis ∞ variieren. Wenn wir jedoch den neuen Variablen in dem zweiten Transformationschema einen solchen Bereich zuteilen, zählen wir jeden Zusammenstoß zweimal. Denn ein Zusammenstoß, bei dem α, β, γ gegebene Werte haben, kann durch bloße Vertauschung der Rollen der beiden Moleküle als ein neuer Zusammenstoß angesehen werden,

bei dem die Zeichen von α, β, γ umgekehrt sind. Diese Fehlerquelle kann beseitigt werden, indem man die Integration in bezug auf ψ von 0 bis $\pi/2$ anstatt von 0 bis π erstreckt. Daher erhalten wir für die Zahl der Moleküle, für die \mathbf{c} zwischen \mathbf{c} und $\mathbf{c} + d\mathbf{c}$ liegt, während V zwischen V und $V + dV$ liegt:

$$8 h^3 m^3 v^2 \sigma^2 e^{-hm(2c^2 + 1/2 V^2)} c^2 V^3 d\mathbf{c} dV.$$

Integrieren wir dies nach \mathbf{c} von Null bis Unendlich, so wird die Zahl der Zusammenstöße, für die V zwischen V und $V + dV$ liegt, gleich

$$8 h^3 m^3 v^2 \sigma^2 \left[\int_0^\infty e^{-2hm c^2} c^2 d\mathbf{c} \right] e^{-1/2 hm V^2} V^3 dV,$$

oder

$$(52) \quad v^2 \sigma^2 \sqrt{\frac{\pi h^3 m^3}{2}} e^{-1/2 hm V^2} V^3 dV,$$

ein Resultat, das wir später benötigen werden.

Integrieren wir dies schließlich noch von $V = 0$ bis $V = \infty$, so erhalten wir für die gesamte Stoßzahl

$$(53) \quad v^2 \sigma^2 \sqrt{\frac{2\pi}{hm}},$$

ein Ausdruck, der mit Benutzung der Bezeichnung (44) ersetzt werden kann durch

$$\frac{\pi}{\sqrt{2}} v^2 \sigma^2 \bar{c}.$$

In der Volumeneinheit sind ν Moleküle enthalten, und jeder Zusammenstoß begrenzt zwei freie Weglängen. Es beschreiben also die ν Moleküle

$$(54) \quad \sqrt{2} \pi \nu^2 \sigma^2 \bar{c}$$

freie Weglängen in der Zeiteinheit.

Die mittlere Dauer einer freien Weglänge ist demgemäß

$$(55) \quad \frac{1}{\sqrt{2} \pi \nu \sigma^2 \bar{c}}.$$

Der in der Zeiteinheit von den ν Molekülen in der Volumeneinheit zurückgelegte Weg ist $\nu \bar{c}$, und diese Strecke ist aus allen freien Weglängen zusammengesetzt, deren Zahl durch den Ausdruck (54) gegeben ist. Durch Division finden wir als mittlere freie Weglänge

$$(56) \quad \frac{1}{\sqrt{2} \pi \nu \sigma^2} = \frac{0,7071}{\pi \nu \sigma^2}.$$

Wird dieses Mittel in anderer Weise gebildet, so ist das Resultat jedenfalls hiervon verschieden. Wir können zum Beispiel über alle freien Weglängen mitteln, die in einem bestimmten Zeitpunkt beschrieben werden.

Tait¹⁾ nahm einen bestimmten Zeitpunkt und definierte die mittlere freie Weglänge als das Mittel der Strecken, die von jedem Molekül zwischen diesem Zeitpunkt und dem Zeitpunkt des nächsten Zusammenstoßes beschrieben werden. Er berechnet als Wert für die auf diesem Wege definierte mittlere freie Weglänge

$$(57) \quad \frac{0,677}{\pi \nu \sigma^2}.$$

Der Faktor 0,677 ... kommt von einem Integral her, dessen Wert nicht in geschlossener Form dargestellt werden kann. Wir werden später zu der wirklichen Rechnung zurückkehren, aus der man dieses Resultat erhält.

Aus den in diesem Abschnitt abgeleiteten Resultaten kann man die numerischen Werte, die in § 8 angegeben sind, ohne Schwierigkeit berechnen.

Die scheinbare Nichtumkehrbarkeit der Bewegung.

34. Wenn ein Gas nicht im stationären Zustand ist, so folgt aus § 23 (S. 33), daß dH/dt negativ sein muß. Manche Autoren haben die Bedeutung dieser Tatsache dahin ausgelegt, daß H beständig abnehmen müsse, bis es ein Minimum erreicht hat, und dann diesen Wert für immer beibehalten müsse. Eine derartige Bewegung wäre jedoch dynamisch irreversibel und daher unvereinbar mit den dynamischen Bewegungsgleichungen, aus denen sie doch nach Behauptung abgeleitet sein soll. Wie sich später noch herausstellen wird (§ 70 bis 73), ist es in Wirklichkeit so, daß wir an diesem Punkte die Grenze erreicht haben, bis zu der die Annahme der molekularen Unordnung zu richtigen Resultaten führt. Die Bewegung ist tatsächlich streng reversibel, und die scheinbare Irreversibilität ist eine bloße Täuschung, die durch die Unvollständigkeit der statistischen Methode zustande kommt.

¹⁾ Royal. Soc. Edinb. Trans. 33, 74 (1886).

3. Kapitel.

Das Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung.

(Fortsetzung.)

II. Die Methode der statistischen Mechanik.

Der Begriff des Phasenraumes.

35. Im letzten Kapitel fanden wir es bei zwei Gelegenheiten angemessen, die drei Geschwindigkeitskomponenten u, v, w eines Moleküls durch einen repräsentierenden Punkt darzustellen, dessen Koordinaten, bezogen auf drei rechtwinklige Achsen, gleich u, v, w waren. Das angewandte Prinzip ist sehr nützlich und hat beinahe unbeschränkte Anwendungsmöglichkeit und wird sowohl in dem vorliegenden Kapitel als auch an anderen Stellen des Buches weitgehend angewendet werden.

Der natürliche Raum besitzt drei Dimensionen, doch ebenso wie es für uns frei steht, irgendwelche zwei Koordinaten in einem imaginären Raume von bloß zwei Dimensionen darzustellen, so können wir in gleicher Weise irgendwelche vier Koordinaten in einem imaginären Raume von vier Dimensionen darstellen. Ist analog ein dynamisches System durch irgend eine Zahl n von Koordinaten bestimmt, dann können wir diese Koordinaten in einem Raume von n Dimensionen darstellen, dessen verschiedene Punkte den verschiedenen Konfigurationen des dynamischen Systems zugeordnet sind.

In diesem Kapitel machen wir den Versuch, das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz nach einer Methode zu finden, die im wesentlichen darin besteht, das ganze Gas als ein einziges dynamisches System zu betrachten, und seine Koordinaten in einem einzigen imaginären Raume mit einer angemessenen Zahl von Dimensionen darzustellen.

Nehmen wir an, das Gas bestehe aus einer großen Zahl von genau gleichen Molekülen, eingeschlossen in ein Gefäß vom Volumen Ω . Zunächst wollen wir annehmen, daß diese Moleküle elastische Kugeln von der bereits beschriebenen Art seien. Jedes Molekül besitzt sechs Koordinaten, die drei Lagekoordinaten seines Mittelpunkts, bezogen auf drei in bezug auf das begrenzende

Gefäß feste, rechtwinklige Achsen, und die drei Geschwindigkeitskomponenten seines Mittelpunktes parallel zu diesen drei Achsen. Wir wollen die einzelnen Moleküle mit Buchstaben A, B, C usw. bezeichnen, und die sechs Koordinaten des Moleküls A mit $x_a, y_a, z_a, u_a, v_a, w_a$. Das ganze Gas kann dementsprechend als ein einziges dynamisches System angesehen werden, das $6N$ Koordinaten besitzt, nämlich

$$(58) \quad x_a, y_a, z_a, u_a, v_a, w_a, x_b, y_b, z_b, u_b, v_b, w_b, x_c \text{ usw.}$$

Wir können uns dieses dynamische System in einem allgemeinen Raume von $6N$ Koordinaten dargestellt denken (Phasenraum). Die Konfigurationen (Phasen) des Systems werden, wenn die Koordinaten durch (58) dargestellt sind, durch einen einzigen Raumpunkt (Phasenpunkt) gegeben sein, nämlich den Punkt, dessen Koordinaten, bezogen auf $6N$ rechtwinklige Achsen, durch (58) gegeben sind.

36. Auf diese Weise wird jede mögliche Phase durch einen Punkt dargestellt, jedoch folgt daraus noch nicht, daß jeder Punkt eine mögliche Phase darstellt. Wenn z. B. wie zuvor der Durchmesser jedes Moleküls gleich σ ist, dann ist eine Phase, bei der

$$(59) \quad (x_a - x_b)^2 + (y_a - y_b)^2 + (z_a - z_b)^2 < \sigma^2$$

ist, physikalisch unmöglich, da dies eine Phase darstellt, bei der die Mittelpunkte der Moleküle A und B eine kleinere Distanz als σ haben, und daher gewisse Teile dieser beiden Moleküle denselben Raum einnehmen. Wir müssen daher voraussetzen, daß der Bereich, für den die Ungleichung (59) befriedigt ist, aus dem Phasenraum ausgeschlossen wird. Schließen wir alle Bereiche aus, die wir erhalten, wenn wir für a, b, c die entsprechenden Indizes für alle möglichen Molekülpaare einsetzen, so sehen wir, daß jeder Punkt in dem zurückbleibenden Raume ein System darstellt, das insofern physikalisch möglich ist, als nun keine zwei Moleküle übereinandergreifen.

Außerdem ist aber noch die Begrenzung zu berücksichtigen. Soll eine Phase physikalisch möglich sein, so ist es notwendig, daß der Mittelpunkt jedes Moleküls einen Normalabstand von der Begrenzung hat, der größer ist als der Radius des Moleküls. Es

sind daher alle Teile des Raumes auszuschließen, die nicht Gleichungen von der Form

$$(60) \quad \begin{cases} \Phi(x_a, y_a, z_a) > \frac{1}{2} \sigma, \\ \Phi(x_b, y_b, z_b) > \frac{1}{2} \sigma \text{ usw.} \end{cases}$$

befriedigen, worin $\Phi(x, y, z)$ den kürzesten Normalabstand vom Punkte x, y, z zur Oberfläche des Gefäßes bedeutet.

37. Schließen wir alle soeben angegebenen Bereiche aus, so ist es klar, daß jeder übrigbleibende Punkt im Raume eine Phase des Molekülsystems darstellen wird, welche physikalisch möglich ist. Im Laufe der Bewegung des Gases wird diese Phase anderen Phasen Platz machen, und wenn wir diese Gesamtheit von Phasen im Phasenraum verfolgen, erhalten wir eine „Phasenlinie“, welche die Bewegung des Gases anzeigt. Gehen wir von einer großen Zahl von Punkten aus und verfolgen die Bewegung sowohl rückwärts als auch vorwärts, so kann der Phasenraum auf diese Weise in Phasenlinien aufgelöst werden. Da nämlich die Bewegung des Gases vollkommen bestimmt ist, wenn alle Koordinaten (58) bekannt sind, so folgt, daß durch jeden Punkt eine und nur eine Phasenlinie hindurchgehen kann; zwei Phasenlinien können einander niemals schneiden. Es sind also offenbar die Phasenlinien im Phasenraum fest; die Bewegung des Gases ist stets die gleiche, wenn man von gegebenen Werten der Geschwindigkeits- und Lagekoordinaten ausgeht. Diese Phasenlinien sind identisch mit den „Trajektorien“ der abstrakten Dynamik.

Die Bewegung im Phasenraum.

38. Den allgemeinen Charakter der Phasenlinien kann man ohne Schwierigkeit erkennen. Ein Zusammenstoß zwischen zwei Molekülen oder zwischen einem Molekül und der Begrenzung findet dann und nur dann statt, wenn eine Phasenlinie eine der Oberflächen der in § 36 ausgeschlossenen Bereiche trifft. Zwischen zwei Zusammenstößen nun bewegt sich jedes Molekül mit gleichförmiger Geschwindigkeit in einer geraden Linie. Wenn daher zur Zeit $t = 0$ die Koordinaten eines Systems lauten

$$(61) \quad x'_a, y'_a, z'_a, u'_a, v'_a, w'_a, x'_b, y'_b, z'_b, u'_b, v'_b, w'_b, \dots,$$

so werden die Koordinaten zur Zeit t unter der Annahme, daß

in der Zeit t kein Zusammenstoß stattgefunden hat, gegeben sein durch

$$\begin{aligned} x_a &= x'_a + u'_a t, & y_a &= y'_a + v'_a t, & \dots \\ u_a &= u'_a, & v_a &= v'_a, & \dots \end{aligned}$$

Um die Gleichungen der Phasenlinien zu finden, die der Phasenpunkt im Phasenraum beschreibt, eliminieren wir t und erhalten so

$$(62) \quad \begin{cases} \frac{x_a - x'_a}{u'_a} = \frac{y_a - y'_a}{v'_a} = \dots \\ u_a = u'_a, & v_a = v'_a, & w_a = w'_a, \end{cases}$$

und da diese Gleichungen linear sind, sind sie offenbar die Gleichungen einer Geraden. Wir sehen daher, daß die Phasenlinien im Phasenraum gerade Linien sind, ausgenommen dann, wenn sie die ausgeschlossenen Bereiche treffen. Längs des geradlinigen Teiles jeder Phasenkurve behalten alle Koordinaten u_a, v_a, w_a, \dots konstante Werte, und jede Schar von Phasenlinien, für die diese konstanten Werte gleich sind, ist parallel. Wenn ein Phasenpunkt, der sich längs einer solchen Phasenlinie bewegt, eine Begrenzung des ausgeschlossenen Raumes trifft — entsprechend dem Zusammenstoß —, so müssen wir annehmen, daß er sich längs dieser Begrenzung so lange bewegt, bis er den Punkt trifft, dessen Koordinaten denen des Systems nach dem Zusammenstoß gleich sind, und dann von hier ausgeht und eine neue geradlinige Bahn durch diesen Punkt beschreibt.

39. Nun wissen wir im Falle des Gases der kinetischen Theorie gar nichts betreffs der Koordinaten der einzelnen Moleküle des Gases: das Problem, das wir in Angriff nehmen wollen, besteht im wesentlichen darin, soviel als möglich von den Eigenschaften eines dynamischen Systems ausfindig zu machen, ohne Kenntnis der Kurve im Phasenraum auf der sein Phasenpunkt sich bewegt.

Unsere Methode besteht deshalb darin, von einer unendlichen Zahl von Systemen auszugehen, wo jedes System ein vollkommenes Gas von der bereits beschriebenen Art ist, so daß wir Systeme haben, welche von jeder möglichen Phase ausgehen und sich über jede Phasenkurve bewegen. Wir untersuchen dann, soweit als möglich, die Bewegung dieser Gesamtheit von Systemen, in der

Hoffnung, charakterische Merkmale zu finden, die allen gemeinsam sind. Oder, was genau auf dasselbe hinausläuft, wir werden uns unseren Phasenraum von einem Nebel von Phasenpunkten erfüllt vorstellen, die so nahe beieinander liegen, daß man annehmen kann, daß sie eine kontinuierliche Flüssigkeit bilden; wir werden uns vorstellen, daß die verschiedenen Punkte dieser Flüssigkeit oder dieses Nebels sich längs der Phasenlinien im Phasenraum so bewegen, als ob sie Stromlinien wären, deren Richtung durch die dynamischen Gleichungen des Gases bestimmt sind, und wir werden dann die Bewegung dieser Flüssigkeit untersuchen.

Es ist selbstverständlich, daß die Anfangsverteilung der Dichte dieser Flüssigkeit vollkommen willkürlich gewählt sein kann. Wir wählen sie homogen. Der Vorteil dieser Wahl besteht darin, daß die Flüssigkeit während der folgenden Bewegung homogen bleibt. Dieses Resultat folgt aus einem allgemeinen Theorem, das später bewiesen werden wird (§ 85). Hier jedoch geben wir einen besonderen Beweis für den Spezialfall, den wir gegenwärtig im Auge haben.

40. Wir haben gesehen, daß während der ganzen Bewegung, die zwischen zwei Zusammenstößen vor sich geht, alle Geschwindigkeitskoordinaten $u_a, v_a, w_a, u_b, \dots$ für irgend eine einzelne Phasenlinie konstant bleiben.

Betrachten wir eine Gesamtheit von Systemen, die gleichzeitig von denselben Werten dieser Geschwindigkeitskoordinaten ausgehen, deren Lagekoordinaten hingegen zwischen den Grenzen

$$(63) \quad \begin{cases} x_a \text{ und } x_a + dx_a, & y_a \text{ und } y_a + dy_a, & z_a \text{ und } z_a + dz_a, \\ x_b \text{ und } x_b + dx_b, & \dots \end{cases}$$

liegen.

Dieses System möge sich eine Zeit dt hindurch bewegen und wir nehmen an, daß während dieses Zeitraumes keine Zusammenstöße stattfinden. Es ist klar, daß dann an Ende des Zeitintervalls die verschiedenen Lagekoordinaten Werte haben werden, die zwischen

$$x_a + u_a dt \text{ und } x_a + u_a dt + dx_a, \dots$$

liegen, während die Geschwindigkeitskoordinaten jedenfalls ungeändert bleiben. Es bleibt also das Element des Phasenraums,

das durch diese Systeme eingenommen wird, ungeändert in Gestalt, Größe und Richtung, es hat sich jedoch im Laufe der Zeit dt parallel zu sich selbst um eine Strecke $u_a dt$ parallel zu der Achse x_a , $v_a dt$ parallel zur Achse y_a usw. bewegt. Daraus folgt, daß die Dichte der Flüssigkeit, die in diesem Element des Phasenraums enthalten ist, während dieser geradlinigen Bewegung unverändert bleibt.

Genau so wie eine geradlinige Bewegung die Geschwindigkeitskoordinaten ungeändert läßt, während sich die Lagekoordinaten ändern, läßt ein Zusammenstoß die Lagekoordinaten ungeändert, während die Geschwindigkeitskoordinaten geändert werden. Es gibt hier zwei Arten von Zusammenstößen, die zu besprechen sind: Zusammenstöße zwischen Molekülen und der Wand und Zusammenstöße zwischen Paaren von Molekülen.

Als Spezialfall der ersteren betrachten wir einen Zusammenstoß zwischen einem Molekül A und der Begrenzung: Dieser läßt alle Koordinaten ungeändert, mit Ausnahme von u_a, v_a, w_a . Betrachten wir eine Gesamtheit von Systemen, bei denen vor dem Zusammenstoß alle Koordinaten mit Ausnahme von u_a, v_a, w_a die gleichen Werte für jedes Glied der Gesamtheit haben, während u_a, v_a, w_a zwischen u_a und $u_a + du_a$, v_a und $v_a + dv_a$, w_a und $w_a + dw_a$ liegen, so sehen wir, daß nach dem Zusammenstoß alle Koordinaten ungeändert bleiben werden, mit Ausnahme von u_a, v_a, w_a , die innerhalb einer neuen Gruppe von Grenzen liegen werden. Wir können nun in Fig. 2 (S. 38) annehmen, daß die ersteren Grenzen durch das Parallelepipet α dargestellt sind; die letzteren werden dann durch das Parallelepipet β dargestellt werden. Von diesen Parallelepipeden wurde gezeigt, daß sie zwar nicht in ihrer Richtung, wohl aber in ihrer Größe miteinander übereinstimmen. Dies beweist, daß die Größe der Volumenelemente des Phasenraumes, die durch die Gesamtheit der jetzt betrachteten Systeme eingenommen wird, durch den Zusammenstoß eines Moleküls A mit der Begrenzung nicht geändert wird, und daß daher angenommen werden kann, daß die Dichte der Flüssigkeit unverändert bleibt.

Der Fall eines Zusammenstoßes zwischen einem Paar von Molekülen kann in derselben Weise behandelt werden. Sind es die Moleküle A und B , so bleiben die Komponenten ungeändert, mit Ausnahme von $u_a, v_a, w_a, u_b, v_b, w_b$, und dieselben Resultate wie

früher folgen aus Gleichung (9), wenn wir die Bezeichnungen so verändern, daß wir u, v, w durch u_a, v_a, w_a und u', v', w' durch u_b, v_b, w_b ersetzen. Denn diese Gleichung zeigt, daß $du_a, dv_a, dw_a, du_b, dv_b, dw_b$ bei einem Zusammenstoß ungeändert bleibt, so daß das Volumenelement im Phasenraum das gleiche bleibt, und daher auch die Dichte der darin enthaltenen Flüssigkeit.

Untersuchen wir die Bewegung irgend eines kleinen Flüssigkeitselements in unserem Phasenraum, so bleibt, wie wir jetzt bewiesen haben, die Dichte dieses Elements bei einer stationären Bewegung und bei Zusammenstößen ungeändert, d. h. sie bleibt ungeändert während der ganzen Bewegung des Gases. Daraus folgt, daß, wenn der ganze Phasenraum mit einer anfangs homogenen Flüssigkeit erfüllt war, diese Flüssigkeit während der ganzen Bewegung homogen bleiben wird, oder, wenn wir wieder die Flüssigkeit in den Nebel der Phasenpunkte auflösen, so besteht, wie wir gesehen haben, keine Tendenz für diese Punkte, sich zusammenzuballen oder sich voneinander zu zerstreuen.

41. Es wurde bereits bemerkt, daß die Stromlinien, denen entlang sich die Flüssigkeit bewegt, fortdauernd im Phasenraum fest bleiben. Diese Tatsache, kombiniert mit dem eben bewiesenen Resultat, zeigt, daß die Flüssigkeitsbewegung, die wir eben diskutieren, eine „stationäre Bewegung“ im Sinne der Hydrodynamik ist.

Eine weitere charakteristische Eigenschaft dieser Bewegung muß noch erwähnt werden. Bezeichnen wir die gesamte kinetische Energie eines Systems mit E , so daß

$$(64) \quad 2E = m(u_a^2 + v_a^2 + w_a^2 + u_b^2 + \dots),$$

so ist es klar, daß E längs einer jeden Stromlinie überall konstant bleibt. Wenn E eine Konstante ist, drückt Gleichung (64), aufgefaßt als Beziehung zwischen den kartesischen Koordinaten eines Punktes im Phasenraum, aus, daß der Punkt auf einem bestimmten geometrischen Orte (von $6N - 1$ Dimensionen) in diesem Raume liegt. Daraus folgt, daß die Bewegung irgend eines Flüssigkeitselements auf dasjenige Glied der Familie von geometrischen Orten $E = \text{const}$ beschränkt ist, von dem es ausgegangen ist.

Um eine gewisse Vorstellung von der Anordnung dieser Familien geometrischer Orte in unserem Phasenraum zu bekommen, bemerken wir, daß $2E/m$ das Quadrat der Normaldistanz von

$$u_a = v_a = w_a = u_b = \dots = 0$$

oder, was dasselbe ist, von $E = 0$ ist. Die geometrischen Orte schließen einander also ein, indem sie eine Art von Röhrenflächen darstellen, deren Querschnitte Kugeln von $3N$ Dimensionen sind. Die Röhren erstrecken sich in ihrer Längsrichtung nicht unendlich weit. Denn wir bewegen uns längs einer Erzeugenden einer Röhre, wenn wir $x_a, y_a, z_a, x_b, \dots$ variieren, ohne daß irgend eine dieser Koordinaten unendlich groß werden kann, weil laut Annahme jedes Gasmolekül in einem endlichen Gefäß eingeschlossen ist. Die Flächen $E = \text{const}$ sind also endliche geschlossene Flächen im Phasenraum, die Fläche $E = \infty$ allein als Grenzfall ist unendlich groß und schließt alle anderen ein.

Die Bewegung der Flüssigkeit im Phasenraum ist also eine Zirkulation in geschlossenen Flächen, und im besonderen verschwindet die Flüssigkeitsbewegung durch die Begrenzungsfläche im Unendlichen.

42. Wenn es ähnlich noch irgendwelche anderen Größen χ_1, χ_2, \dots als Funktionen der Koordinaten im Phasenraum gibt, die während der Bewegung des Gases konstant bleiben, so würde die Flüssigkeitsbewegung im Phasenraum auf die geometrischen Orte

$$(65) \quad \chi_1 = \text{const}, \chi_2 = \text{const}, \dots$$

beschränkt bleiben.

Die einzigen Größen, von denen wir wissen, daß sie außer der Energie bei einem Zusammenstoß zwischen zwei Molekülen konstant bleiben, sind die drei Komponenten des linearen Impulses, die drei Komponenten des Drehimpulses und die Zahl der Moleküle im Gase; von diesen werden die Komponenten sowohl des linearen als auch des Drehimpulses im allgemeinen bei einem Zusammenstoß zwischen dem Molekül und der Begrenzung geändert und die Zahl der Moleküle im Gase ist keine Funktion der Koordinaten im Phasenraum. Die Energie ist also im allgemeinen die einzige Größe, von der wir wissen, daß sie die fraglichen Bedingungen erfüllt.

Eine Ausnahme davon kann eintreten, wenn das Gefäß, welches das Gas enthält, ein Rotationskörper ist, dessen innere

Fläche vollkommen glatt ist. Denn dann gibt es stets eine Komponente des Impulses, die bei dem Zusammenstoß zwischen dem Molekül und der Wand nicht geändert wird, nämlich die, welche im Punkte des Zusammenstoßes parallel zu einer Tangente des Begrenzungsgefäßes ist; in diesem Falle bleibt also der Drehimpuls des ganzen Gases um die Figurenachs des Begrenzungsgefäßes während der ganzen Bewegung konstant. Es wird jedoch günstig sein, die Betrachtungen von speziellen Fällen dieser Type für das 5. Kapitel aufzusparen.

Die Einteilung des Phasenraums — Lagekoordinaten.

43. Wir haben vorausgesetzt, daß das Volumen des Gefäßes gleich Ω sei. Wir wollen nunmehr annehmen, daß das Gefäß in eine Anzahl n von „Zellen“ geteilt sei, jede vom gleichen Volumen ω , so daß $\Omega = n\omega$. Diese Zellen sollen mit den Zahlen 1, 2, ... bezeichnet werden. Die verschiedenen Phasen des Gases können entsprechend der Zahl der Moleküle, deren Mittelpunkte in die verschiedenen Zellen fallen, klassifiziert werden. Als typische Klasse sehen wir eine solche an, bei der a_1 Moleküle ihre Mittelpunkte innerhalb der Zelle 1 haben, a_2 Moleküle in der Zelle 2 usw. Wir wollen dies als die Klasse A bezeichnen. Wir versuchen herauszubekommen, welcher Bruchteil des ganzen Phasenraums Systeme der Klasse A darstellt.

Nehmen wir zunächst an, daß der Radius der Moleküle verschwindend klein sei, so daß die durch die Bedingungen des § 36 ausgeschlossenen Teile des Phasenraums vernachlässigt werden können. Dann werden die Phasenpunkte derjenigen Systeme, die die Eigenschaft haben, daß der Mittelpunkt des Moleküls A innerhalb einer bestimmten Zelle liegt — d. h. auf ein bestimmtes Gebiet ω des ganzen Volumens Ω des Gefäßes beschränkt ist —, jedenfalls den Bruchteil ω/Ω des ganzen Phasenraums einnehmen. Da $n\omega = \Omega$, kann dies geschrieben werden n^{-1} . Wenn zwei Moleküle, A und B , beide innerhalb bestimmter Zellen liegen, nehmen die Phasenpunkte den Bruchteil n^{-2} vom Ganzen ein usw. Wenn also schließlich jedes der N Moleküle innerhalb einer bestimmten Zelle liegt, nehmen die Phasenpunkte den Bruchteil n^{-N} des ganzen Phasenraums ein.

Nun ist die Zahl der verschiedenen Wege, auf denen die N Moleküle den n verschiedenen Zellen zugeordnet werden können,

so zwar, daß das System nach der obigen Definition zu der Klasse A gehört:

$$(66) \quad \frac{N!}{a_1! a_2! a_3! \dots a_n!},$$

worin, da die Gesamtzahl der Moleküle gleich N ist,

$$(67) \quad a_1 + a_2 + a_3 + \dots + a_n = N.$$

Daraus folgt, daß die Phasenpunkte der Systeme der Klasse A einen Bruchteil, sagen wir Θ_a , des ganzen Phasenraums einnehmen; der gegeben ist durch

$$(68) \quad \Theta_a = \frac{N! n^{-N}}{a_1! a_2! a_3! \dots a_n!}.$$

Ähnlich nehmen die Phasenpunkte von Systemen einer anderen Klasse, sagen wir B, einen Bruchteil Θ_b des ganzen Phasenraums ein, der gegeben ist durch

$$\Theta_b = \frac{N! n^{-N}}{b_1! b_2! b_3! \dots b_n!}.$$

Die Summe aller dieser Ausdrücke muß selbstverständlich gleich Eins sein.

44. Wir haben bereits vorausgesetzt, daß N eine große Zahl ist; wir setzen jetzt voraus, daß auch a_1, a_2, \dots für sich sehr groß sind. Das setzt uns in den Stand, (68) in einfacher Form auszudrücken, indem wir das wohlbekannte Theorem von Stirling gebrauchen:

$$(69) \quad \lim_{p \rightarrow \infty} p! = \sqrt{2 p \pi} \left(\frac{p}{e}\right)^p.$$

Indem wir auf beiden Seiten die Logarithmen nehmen, erhalten wir

$$(70) \quad \lim_{p \rightarrow \infty} \log p! = \frac{1}{2} \log 2 \pi + (p + \frac{1}{2}) \log p - p.$$

Nehmen wir ferner auf beiden Seiten der Gleichung (68) die Logarithmen

$$\log \Theta_a = \log N! - \sum_{s=1}^{s=n} \log a_s! - N \log n,$$

so kann dies in der Grenze, wenn $a_1, a_2, \dots a_n, N$ alle unendlich groß werden, im Hinblick auf Gleichung (70) ersetzt werden durch

$$\begin{aligned} \log \Theta_a &= \frac{1}{2} \log 2 \pi + (N + \frac{1}{2}) \log N - N \\ &\quad - \sum_{s=1}^{s=n} \{ \frac{1}{2} \log 2 \pi + (a_s + \frac{1}{2}) \log a_s - a_s \} - N \log n. \end{aligned}$$

Nun ist $\sum a_s = N$, so daß $\sum (a_s + 1/2) = N + 1/2 n$, und daraus findet man, daß die vorstehende Gleichung umgewandelt werden kann in

$$(71) \log \Theta_a = \frac{n}{2} \log n - \frac{n-1}{2} \log 2\pi N - \sum_{s=1}^n (a_s + 1/2) \log \frac{n a_s}{N}.$$

Wir schreiben zweckmäßigerweise

$$(72) \quad K_a = \frac{1}{N} \sum_{s=1}^n (a_s + 1/2) \log \frac{n a_s}{N},$$

so daß Θ_a , der Bruchteil des Phasenraums, der Systeme der Klasse A darstellt, gegeben ist durch

$$(73) \quad \Theta_a = n^{1/2 n} (2\pi N)^{-1/2(n-1)} e^{-N K_a},$$

ein Ausdruck, der bemerkenswerterweise die a nur in dem Terme K_a im Exponenten enthält.

45. Um die Art und Weise zu finden, in der Θ_a für die verschiedenen Klassen von Konfigurationen (A, B usw.) variiert, genügt es, die Veränderungen von K_a , die durch Gleichung (72) gegeben sind, zu untersuchen.

Wir wollen für den Augenblick a_1, a_2, \dots nicht länger als ganzzahlig betrachten, sondern als kontinuierlich veränderliche Größen, die ausschließlich der Bedingung (67) unterworfen sind,

$$(74) \quad a_1 + a_2 + \dots = N,$$

und es möge K_a als kontinuierliche Funktion dieser Veränderlichen behandelt werden, definiert durch Gleichung (72). Wir suchen zunächst nach maximalen und minimalen Werten von K . Durch Variation der Gleichungen (72) und (74) erhalten wir

$$(75) \quad \delta K = \frac{1}{N} \sum_{s=1}^n \left(\log \frac{n a_s}{N} + 1 + \frac{1}{2 a_s} \right) \delta a_s,$$

$$(76) \quad 0 = \sum_{s=1}^n \delta a_s.$$

Die Werte von a_1, a_2, \dots , für die K stationäre Werte besitzt, sind die, für welche δK verschwindet für alle Werte von $\delta a_1, \delta a_2, \dots$, die der Beziehung (76) Genüge leisten. Das Verschwinden von δK verlangt daher, daß die Koeffizienten von $\delta a_1, \delta a_2, \dots$ in Gleichung (75) alle untereinander gleich sind, und das wiederum verlangt, daß a_1, a_2, \dots alle untereinander gleich sind.

Es gibt also nur eine einzige Gruppe von Werten der a , für die K stationär ist, und zwar

$$(77) \quad a_1 = a_2 = \dots = \frac{N}{n},$$

wobei die Größe N/n aus der Beziehung (74) hergenommen ist.

Als nächste Aufgabe untersuchen wir, wie K für Werte von a variiert, die den obigen benachbart sind. Eine benachbarte Gruppe von Werten ist

$$(78) \quad a_1 = \frac{N}{n} + \alpha_1, \quad a_2 = \frac{N}{n} + \alpha_2, \dots,$$

wo die α klein sind im Vergleich mit N/n und

$$(79) \quad \alpha_1 + \alpha_2 + \dots = 0,$$

damit Gleichung (74) nach wie vor erfüllt sei.

Für diese Verteilung der Moleküle in den verschiedenen Zellen finden wir als Wert von K_a aus Gleichung (72)

$$K_a = \frac{1}{N} \sum_{s=1}^n \left(\frac{N}{n} + \alpha_s + \frac{1}{2} \right) \log \left(1 + \frac{n\alpha_s}{N} \right).$$

Da N und N/n beide sehr groß sind und $\log \left(1 + \frac{n\alpha_s}{N} \right)$ sehr klein, so können wir $\frac{N}{n} + \frac{1}{2}$ ersetzen durch N/n und erhalten so

$$(80) \quad K_a = \frac{1}{n} \sum_{s=1}^n \left(1 + \frac{n\alpha_s}{N} \right) \log \left(1 + \frac{n\alpha_s}{N} \right)$$

$$(81) \quad \left\{ \begin{aligned} &= \frac{1}{N} \left\{ \frac{1}{2} \frac{n}{N} \sum_1^n \alpha_s^2 - \frac{1}{6} \left(\frac{n}{N} \right)^2 \sum_1^n \alpha_s^3 + \dots \right. \\ &\left. \dots + \frac{(-1)^{p+1}}{p(p+1)} \left(\frac{n}{N} \right)^p \sum_1^s \alpha_s^{p+1} + \dots \right\}. \end{aligned} \right.$$

Daraus ist klar, daß K verschwindet, wenn $\alpha_1 = \alpha_2 = \dots = 0$ ist, während für kleine Werte der α , K stets positiv ist. Der stationäre Wert, den wir für K gefunden haben, ist also ein wahres Minimum; da wir ferner gesehen haben, daß dies der einzige stationäre Wert von K ist, so folgt, daß K monoton zunimmt, wenn wir uns davon entfernen, und daher überall mit Ausnahme dieses Minimums positiv sein muß.

In dem Ausdruck (81) ist das Verhältnis jedes Gliedes zum vorhergehenden von der Größenordnung $n\alpha/N$, was so lange klein ist,

als α klein bleibt im Verhältnis zu N/n . Es ist also für kleine Werte von α , K_a durch das erste Glied von (81) dargestellt. Wenn α mit N/n vergleichbar wird, so werden die Glieder in (81) alle von derselben Größenordnung, jedoch NK ist dann von der Größenordnung N/n und daher sehr groß. Für solche Werte von α ist deshalb e^{-NK_a} verschwindend klein, so daß Θ_a nach Gleichung (73) ebenfalls verschwindend klein ist. Es nehmen also die Anordnungen der Moleküle, für die die α mit N/n vergleichbar sind, einen verschwindend kleinen Teil des Phasenraums ein. Für alle übrigen sind die α klein im Vergleich mit N/n und K_a ist gegeben durch

$$(82) \quad NK_a = \frac{1}{2} \frac{n}{N} \sum_1^n \alpha_s^2.$$

46. Die Zahl der Molekularverteilungen, für die NK kleiner ist als irgend ein vorgegebener Wert NK_0 , der nicht selbst unendlich ist, wird gleich sein der Zahl der Gruppen von ganzzahligen Werten von $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ derart, daß [vgl. Gleichung (82)]

$$(83) \quad \alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \dots + \alpha_n^2 < \frac{2 N^2 K_0}{n},$$

während die Summe der α verschwindet.

Stellen wir uns vor, die $\alpha_1, \dots, \alpha_n$ seien kartesische Koordinaten in einem Raume von n Dimensionen, dann werden ganzzahlige Werte von α je einmal pro Volumeneinheit auftreten. Die Gruppen der Werte, für die $\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n = 0$, finden sich alle in der Ebene, deren Gleichung dies ist. Es ist eine Ebene durch den Ursprung mit den Richtungskosinus $n^{-1/2}, n^{-1/2}, \dots, n^{-1/2}$. Es kommen also in dieser Ebene $n^{-1/2}$ ganzzahlige Werte pro Flächeneinheit der Ebene vor. Ist A der Flächeninhalt desjenigen Teiles dieser Ebene, in der die Ungleichung (83) befriedigt ist, dann ist die Zahl der Gruppen von Werten, die wir suchen, gerade gleich $n^{-1/2} A$.

Die Größe A ist [vgl. Gleichung (83)], wie man leicht sieht, der Inhalt einer Kugel (oder eines Kreises) von $n - 1$ Dimensionen und einem Radius $\left(\frac{2 N^2 K_0}{n}\right)^{1/2}$. Sein Wert ist demgemäß

$$A = \frac{\pi^{1/2 (n-1)}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} \left(\frac{2 N^2 K_0}{n}\right)^{1/2 (n-1)}.$$

Die gesuchte Zahl, nämlich die Zahl der Verteilungen, für die K kleiner als K_0 ist, ist $n^{-1/2} A$ oder

$$(84) \quad \frac{\pi^{1/2(n-1)}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} n^{-1/2} \left(\frac{2 N^2 K_0}{n}\right)^{1/2(n-1)}.$$

Differenzieren wir dies nach K , so finden wir die Anzahl der Verteilungen, für die K zwischen K_0 und $K_0 + dK$ liegt, mit

$$(85) \quad \frac{\pi^{1/2(n-1)}}{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)} N^2 n^{-3/2} (n-1) \left(\frac{2 N^2 K_0}{n}\right)^{1/2(n-3)} dK.$$

47. Multiplizieren wir dies mit Θ_a gemäß Gleichung (73), so finden wir als Bruchteil des ursprünglichen Phasenraumes, der Verteilungen der Moleküle darstellt, für die K zwischen K_0 und $K_0 + dK$ liegt,

$$(86) \quad \frac{N^{1/2(n-1)}}{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)} e^{-NK_0} K_0^{1/2(n-3)} dK.$$

Man kann leicht verifizieren, daß das Integral davon, erstreckt von $K = 0$ bis $K = \infty$, gleich Eins ist, was ja jedenfalls der Fall sein muß (siehe § 43). Der Ausdruck (86) gibt also das Verteilungsgesetz der Werte von K im Phasenraum, oder, um es anders auszudrücken, er gibt die Wahrscheinlichkeit, daß ein nach dem Zufall aus allen Phasenpunkten im Phasenraum herausgegriffenes System einen Wert K zwischen K_0 und $K_0 + dK$ annimmt.

Schreibt man x an Stelle von NK , so schreibt sich das Verteilungsgesetz

$$(87) \quad \frac{1}{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)} e^{-x} x^{1/2(n-3)} dx,$$

wobei x gemäß Gleichung (82) gegeben ist durch

$$(88) \quad x = \frac{1}{2} \frac{n}{N} \sum_1^n \alpha_s^2.$$

48. Es ist klar, daß der Ausdruck (87) nur dann merkliche Werte hat, wenn x endlich ist; der Beitrag zum ganzen Integral,

der durch unendliche Werte von x geliefert wird, ist verschwindend klein. Der Mittelwert von x ist

$$(89) \quad \frac{1}{\Gamma\left(\frac{n-1}{2}\right)} \int e^{-x} x^{1/2(n-1)} dx = \frac{1}{2}(n-1).$$

Daher ist für alle im Phasenraum dargestellten Systeme, mit Ausnahme eines infinitesimalen Bruchteiles, x oder NK endlich, so daß K gleich Null ist. Ebenso ist der Mittelwert von x für alle Systeme gleich $\frac{1}{2}(n-1)$, so daß der Mittelwert von K gleich ist $\frac{1}{2}(n-1)/N$.

Es ist also für alle Systeme, mit Ausnahme eines unendlich kleinen Bruchteiles, $\sum \alpha_s^2$ von der Größenordnung N/n , so daß jedes α^2 mit N/n^2 vergleichbar wird und der Mittelwert jedes einzelnen α^2 gleich $\frac{N(n-1)}{n^2}$ ist.

Ist ρ die mittlere Dichte in einem Gase und in irgend einer Zelle die Dichte $\rho(1+\delta)$, dann folgt aus Gleichung (78) $\delta = \frac{\alpha n}{N}$. In allen Systemen, mit Ausnahme eines unendlich kleinen Bereiches, ist also δ^2 von der Größenordnung $1/N$ und der Mittelwert von δ^2 ist gleich $\frac{n-1}{N}$.

Fassen wir zusammen: Wir haben entdeckt, daß eine sehr starke Tendenz gegen eine Gleichverteilung der Dichte besteht. In allen Systemen, mit Ausnahme eines unendlich kleinen Bruchteiles, wird die Veränderung der Dichte in den verschiedenen Stellen nur von der Größenordnung $1/N$ des Ganzen sein. Da wir vorausgesetzt haben, daß N so groß sei, daß $1/N$ vernachlässigt werden kann, können wir sagen, daß in allen Systemen, mit Ausnahme eines unendlich kleinen Bruchteiles, eine gleichmäßige Dichte innerhalb des ganzen Gases besteht.

49. Wir lassen nun die Zellen, jede vom Volumen ω , unendlich klein werden und mit den Volumenelementen $dx dy dz$ des Gases zusammenfallen. Die mittlere Molekulardichte ν_0 ist im ganzen Gase gleich N/Ω und die Molekulardichte ν_0 in der s -ten Zelle ist so, daß

$$a = \nu_s dx dy dz.$$

Wie in § 45 können wir die Differenz zwischen a_s und $a_s + 1/2$ vernachlässigen und können demgemäß Gleichung (72) ersetzen durch

$$(90) \quad \left\{ \begin{aligned} K &= \frac{1}{N} \sum_1^n a_s \log \frac{na_s}{N} = \frac{1}{\Omega} \sum_1^n \frac{v_s}{v_0} \log \left(\frac{v_s}{v_0} \right) dx dy dz \\ &= \frac{1}{\Omega} \iiint \left(\frac{v}{v_0} \right) \log \left(\frac{v}{v_0} \right) dx dy dz, \end{aligned} \right.$$

wo das Integral über das ganze Gas zu erstrecken ist.

K ist also der Mittelwert von $\frac{v}{v_0} \log \frac{v}{v_0}$, gemittelt über das ganze Gas. Sind die Abweichungen von der gleichmäßigen Dichte klein, so daß v durch $v_0 + \delta v$ ersetzt werden kann, so wird der Wert von K gleich

$$(91) \quad K = \frac{1}{2\Omega} \iiint \left(\frac{\delta v}{v_0} \right)^2 dx dy dz,$$

was man auch aus Gleichung (82) hätte entnehmen können.

K ist also gleich dem Mittelwert von $\left(\frac{\delta v}{v_0} \right)^2$, gemittelt über das ganze Gas, und daher eine Größe, die naturgemäß zur Messung der Abweichung von der gleichförmigen Dichte heranzuziehen ist.

Die Einteilung des Phasenraumes. — Geschwindigkeitskoordinaten.

50. Wir können die Verteilung der Geschwindigkeitskoordinaten auf einem Wege finden, der jenem ähnlich ist, den wir für die Verteilung der Lagekoordinaten benutzt haben.

Wie in § 13 nehmen wir einen dreidimensionalen Raum her und stellen die Geschwindigkeit jedes Moleküls durch einen Punkt dar, derart, daß seine Koordinaten in diesem Raume u, v, w , die Komponenten der Molekulargeschwindigkeit sind. Auf diese Weise erhalten wir N Punkte in diesem dreidimensionalen Raume und ihre Lagen bestimmen die Geschwindigkeiten aller Moleküle des Gases.

Der nun betrachtete Raum erstreckt sich in allen Richtungen ins Unendliche, da die Werte von u, v, w für jedes Molekül von $-\infty$ bis $+\infty$ variieren können. Wir werden es jedoch nicht nötig haben, die im Unendlichen liegenden Bereiche in Rechnung zu ziehen. Wir werden uns ja schließlich nur mit Systemen

befassen, in denen die gesamte kinetische Energie der N Moleküle einen bestimmten Wert E hat, und für diese Systeme existiert daher ein oberer Grenzwert für die Werte u, v, w , der durch den Umstand bestimmt ist, daß die Energie irgend einer Koordinate $\frac{1}{2} m u^2, \frac{1}{2} m v^2, \frac{1}{2} m w^2$ nicht größer sein kann als E . Wenn wir also setzen $l^2 = \frac{2E}{m}$, so können wir annehmen, daß der dreidimensionale Raum, in dem die Geschwindigkeitskoordinaten dargestellt sind, durch die Ebenen $u = \pm l, v = \pm l, w = \pm l$ begrenzt sei. Und ebenso kann der ursprüngliche $6N$ -dimensionale Raum durch die Ebenen $u_a = \pm l, v_a = \pm l, w_a = \pm l$ usw. begrenzt gedacht werden. Mit dieser Beschränkung ist es klar, daß der dreidimensionale Raum gerade geeignet ist, die Geschwindigkeitskoordinaten aller Systeme im $6N$ -dimensionalen Raume darzustellen, die der bezeichneten Energie E entsprechen.

51. Wir können uns nun den dreidimensionalen Raum vom Volumen $8l^3$ in eine große Zahl n von sehr kleinen Zellen eingeteilt denken, jede vom Inhalt ω oder $du dv dw$. Wir betrachten eine bestimmte Verteilung der Geschwindigkeiten, derart, daß die Zahl der Punkte in Zelle 1 gleich a_1 , in Zelle 2 gleich a_2 ist usw., wobei selbstverständlich

$$(92) \quad a_1 + a_2 + \dots + a_n = N.$$

Wir können genau so wie in § 43 zeigen, daß die Systeme der Klasse A einen Bruchteil Θ_a des ursprünglichen Phasenraumes von $6N$ Dimensionen einnehmen werden [vgl. Gleichungen (68) und (73)]:

$$(93) \quad \Theta_a = \frac{N! n^{-N}}{a_1! a_2! \dots a_n!}$$

$$(94) \quad = n^{1/2 n} (2\pi N)^{-1/2(n-1)} e^{-N K_a},$$

wo

$$(95) \quad K_a = \frac{1}{N} \sum_{s=1}^n a_s \log \frac{n a_s}{N},$$

da das Glied $\frac{1}{2}$ in Gleichung (72) gegen a_s vernachlässigt werden kann. Und wie zuvor werden die häufigsten Verteilungen die sein, für welche K_a am kleinsten ist.

52. Würden wir versuchen, die Verteilungen zu finden, die im ganzen $6N$ -dimensionalen Raume die häufigsten sind, so

würden wir naturgemäß zum selben Resultat geführt werden wie in § 45. Was wir jedoch hier wollen, ist, die häufigste Verteilung zu finden, nicht für alle Systeme im Raume, sondern bloß für die Systeme, deren Energie gleich E ist.

Wenn die Geschwindigkeitskomponenten eines Moleküls durch einen Punkt in der Zelle 1 dargestellt werden, so wollen wir sagen, daß seine Energie gleich ε_1 sei, ist der Punkt in der Zelle 2, so sei die Energie ε_2 usw. Dann wird die gesamte kinetische Energie der N Moleküle $a_1 \varepsilon_1 + a_2 \varepsilon_2 + \dots + a_n \varepsilon_n$ sein, und das ist für die betrachteten Systeme gleich E . Wir müssen also annehmen, daß a_1, \dots, a_n , nicht bloß durch Gleichung (92), sondern auch durch die Gleichung

$$(96) \quad a_1 \varepsilon_1 + a_2 \varepsilon_2 + \dots + a_n \varepsilon_n = E$$

beschränkt sind.

53. Wir gehen nun daran zu suchen, für welche Verteilung K_a am kleinsten ist, wenn die Werte von a den Beschränkungen der Gleichungen (92) und (96) unterworfen sind. Durch Variation der Gleichungen (95), (92) und (96) erhalten wir

$$(97) \quad N \delta K_a = \sum_{s=1}^n \left(\log \frac{n a_s}{N} + 1 \right) \delta a_s,$$

$$(98) \quad 0 = \sum_{s=1}^n \delta a_s,$$

$$(99) \quad 0 = \sum_{s=1}^n \varepsilon_s \delta a_s.$$

Daher sind die stationären Werte von K gegeben durch Gleichungen vom Typus

$$(100) \quad \log \frac{n a_s}{N} + 1 + \lambda + \mu \varepsilon_s = 0,$$

worin λ und μ multiplikative Konstanten sind.

Die Dichte in dem dreidimensionalen u, v, w -Raum soll, wie in § 13 durch τ oder Nf bezeichnet werden. Wir haben also

$$a_s = \tau \omega = Nf \omega = Nf du dv dw,$$

so daß

$$\frac{n a_s}{N} = nf \omega = f \Omega',$$

wo $\Omega' = n \omega$ das Gesamtvolumen $8l^3$ des u, v, w -Raumes ist.

Durch Veränderung der Konstanten nimmt daher Gleichung (100) die Form an:

$$f = A e^{-2h\varepsilon_s}$$

oder, ausgedrückt durch die Koordinaten u, v, w ,

$$(101) \quad f(u, v, w) = A e^{-hm(u^2 + v^2 + w^2)},$$

was, wie es ja auch offenbar sein muß, mit dem bereits durch die Methode der Zusammenstöße im 2. Kapitel erhaltenen Verteilungsgesetz übereinstimmt.

54. Man könnte nun genau so wie im früheren Falle zeigen, daß bis auf einen unendlich kleinen Bruchteil desjenigen Teiles des Phasenraumes, in dem die Energie des entsprechenden Systems gleich E ist, das Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung durch Gleichung (101) gegeben ist. Es dürfte unnötig sein, die Einzelheiten dieses Beweises wiederzugeben; der Mathematiker wird imstande sein, sich ihn selbst zu konstruieren, während der Physiker wahrscheinlich nicht wünschen wird, damit aufgehalten zu werden.

So wie im Falle der Lagekoordinaten hätte man das Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung durch Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen voraussagen können. Denn einen Punkt nach dem Zufall in dem Bereich, der Systemen der Energie E entspricht, auszuwählen, ist gleichbedeutend damit, den Molekülen nach dem Zufall Geschwindigkeitskoordinaten u, v, w zuzuteilen, die allein der Bedingung unterworfen sind, daß ihre Quadrate um einen bestimmten Mittelwert gestreut sein sollen. Es ist deshalb nur naturgemäß, wenn wir finden, daß das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz im Einklang mit dem Fehlergesetz steht.

55. Der Wert von K_a ist [nach Gleichung (95)]

$$K = \sum_{s=1}^n \binom{a_s}{N} \log \frac{n a_s}{N},$$

worin

$$\frac{n a_s}{N} = f \Omega', \quad \frac{a_s}{N} = f \omega = f du dv dw \quad \text{und} \quad \sum_{s=1}^n \binom{a_s}{N} = 1.$$

Benutzen wir diese Beziehungen, so finden wir

$$K = \log \Omega' + \iiint f \log f du dv dw,$$

wo das Integral über das Volumen \mathcal{Q}' im u, v, w -Raum erstreckt ist. Da außerhalb dieses Volumens $f = 0$ ist, so kann man sich das Integral ebenso über den ganzen Raum erstreckt denken.

Es zeigt sich nun, daß bis auf eine additive Konstante K mit dem H aus der Methode des letzten Kapitels identisch ist [vgl. Gleichung (13)]. Das dort bewiesene Theorem, daß H dahin strebt, ständig abzunehmen, hat, wie man nun sieht, die Bedeutung, daß K dahin zielt abzunehmen, und daher \mathcal{Q}_a zu wachsen. Mit anderen Worten, bei seiner Wanderung zum Endzustand strebt ein Gas immer dahin, von dem weniger wahrscheinlichen zum wahrscheinlicheren Zustand überzugehen, oder, wie wir auch sagen können, von dem abnormalen zum normalen, wenn wir als normalste Zustände die ansehen, die am häufigsten im $6N$ -dimensionalen Raume vorkommen.

56. Das Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung, das durch Gleichung (101) ausgedrückt wird, ist ein Spezialfall des allgemeinen Gesetzes, das für den „stationären Zustand“ im letzten Kapitel gefunden wurde. Wir sind auf diesen Spezialfall beschränkt, weil wir gleich anfangs angenommen haben, daß das begrenzende Gefäß im Raume fest ist. Wenn sich das Gefäß hingegen im Raume mit einer Geschwindigkeit mit den Komponenten u_0, v_0, w_0 bewegt, so kann man die Entwicklungen dieses Kapitels auch anwenden, wenn man nur alle Koordinaten auf bewegte Achsen bezieht, deren Geschwindigkeit die Komponenten u_0, v_0, w_0 hat. In diesem Falle drückt (101) das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz relativ zu diesen bewegten Achsen aus. Das Gesetz der Verteilung der Absolutgeschwindigkeiten im Raume lautet daher

$$(102) \quad f = A e^{-hm[(u-u_0)^2 + (v-v_0)^2 + (w-w_0)^2]},$$

was mit dem allgemeinen durch Gleichung (25) gegebenen Gesetz für den stationären Zustand zusammenfällt.

Dieses Gesetz liefert, wie wir bereits bemerkt haben, $f = 0$, wenn u, v oder w unendlich groß sind. Es besteht daher a posteriori gegen die Ableitung, durch die wir es erhalten haben, der Einwand, daß, wenn wir alle möglichen Geschwindigkeiten in „Zellen“ nach der Art von § 51 einteilen, die Zahl der Moleküle in einigen dieser Zellen von Rechts wegen nicht als sehr groß angesehen werden kann. Der Schwierigkeit begegnet man am

besten so, daß man eine bestimmte Geschwindigkeit V hernimmt, derart, daß jene Moleküle, deren Geschwindigkeit die Ungleichungen

$$u < V, v < V, w < V$$

nicht befriedigt, einen unendlich kleinen Bruchteil des Ganzen ausmachen. Können die Geschwindigkeiten, welche diese Ungleichungen befriedigen, in Zellen nach Art von § 51 eingeteilt werden, so daß sie die Bedingung erfüllen, daß die Zahl in jeder Zelle sehr groß ist, dann ist weiter keine Schwierigkeit vorhanden, und Gleichung (102) gibt dann das Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten, die kleiner sind als V . Für Geschwindigkeiten größer als V hat das Gesetz keine Bedeutung. Es ist beispielsweise klar, daß das durch Gleichung (102) ausgedrückte Gesetz keine wie immer geartete obere Grenze für die Werte u, v, w für ein einzelnes Molekül fordert, während faktisch eine solche Grenze durch die Energiegleichung notwendig bedingt ist.

Moleküle von endlicher Größe.

57. Es ist einleuchtend, daß es in keiner Weise für die Entwicklungen der § 51 bis 53, aus denen das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz gefunden wurde, wesentlich ist, ob die in § 36 erwähnten Bereiche aus dem Phasenraum ausgeschlossen werden oder nicht. Denn die Ausschließung dieser Bereiche betrifft die Geschwindigkeitskoordinaten überall in gleicher Weise. Das Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung lautet also gleich, mögen nun die Kugeln von endlicher Größe sein oder unendlich klein. Es bleibt auch dasselbe bis zu dem äußersten Grenzfall, bei dem die Kugeln so dicht in dem Gefäß gepackt sind, daß sie sich überhaupt nicht bewegen können.

Der Normalzustand.

58. Im letzten Kapitel haben wir mit Hilfe der nicht sichergestellten Annahme der molekularen Unordnung (§ 15) gefunden, daß das durch Gleichung (102) ausgedrückte Verteilungsgesetz einen „stationären Zustand“ des Gases darstellt. Im vorliegenden Kapitel haben wir, ohne von dieser Annahme Gebrauch zu machen, zeigen können, daß bis auf eine unendlich kleine Fehlerwahrscheinlichkeit ein nach dem Zufall aus dem Phasenraum herausgegriffenes System sich in dem durch Gleichung (102)

bestimmten Zustand befindet. Es erweist sich als zweckmäßig, diesen Zustand als den „Normalzustand“ (siehe § 87) zu bezeichnen, und ein Resultat, das bis auf eine unendlich kleine Fehlerwahrscheinlichkeit richtig ist, als unendlich wahrscheinlich.

Wenn daher ein System nach dem Zufall ausgewählt wird, so ist es unendlich wahrscheinlich, daß es sich in dem Normalzustand befindet. Nehmen wir an, daß ein System nach dem Zufall ausgewählt sei und sich dann mit seiner natürlichen Bewegung eine Zeit t bewegen dürfe; was können wir dann über seinen wahrscheinlichsten Zustand nach einer Zeit t aussagen? Die Antwort wird durch das in § 40 bewiesene Theorem gegeben. Die Bewegung aller möglichen Systeme wird im Phasenraum durch die Bewegung der zugrunde gelegten Flüssigkeit dargestellt. Anstatt ein System nach dem Zufall auszuwählen und es sich dann eine Zeit t bewegen zu lassen, können wir die ganze Flüssigkeit sich im Phasenraum eine Zeit t bewegen lassen, und dann daraus ein System nach dem Zufall auswählen. Das Theorem in § 40 bewies, daß die Flüssigkeitsbewegung im Phasenraum eine „stationäre“ Bewegung sei. Es ist also genau dasselbe, ob man das System zur Zeit t auswählt oder zur Zeit Null, und es ist unendlich wahrscheinlich, daß das so ausgewählte System sich im Normalzustand befinden wird.

59. Dies vervollständigt unsere Kenntnis von der Bewegung des Gases. Zu jeder beliebigen Zeit ist es unendlich wahrscheinlich, daß sich das Gas im Normalzustand befindet. Im Laufe der Bewegung werden Abweichungen vom Normalzustand vorkommen, es ist jedoch unendlich wahrscheinlich, daß dies nur einen unendlich kleinen Bruchteil der Zeit in Anspruch nimmt, welche für die ganze Bewegung gebraucht wird.

In der Theorie besteht für ein Gas die Möglichkeit, sich während seiner Bewegung allmählich in einen vom Normalzustand verschiedenen Zustand zu begeben. Nehmen wir z. B. an, daß das begrenzende Gefäß würfelförmig sei, und daß die Moleküle so losgelassen werden, daß sie sich alle senkrecht auf eine Fläche längs eines Systems paralleler Linien bewegen, und zwar so, daß keine zwei in kleinerer Distanz stehen, als der Durchmesser eines Moleküls beträgt. Dann ist es klar, daß die Moleküle die Geraden, auf denen sie losgegangen sind, nicht verlassen und ihre Ge-

schwindigkeit nicht verändern werden. In diesem Falle wird jedes Geschwindigkeitsgesetz $f(u, 0, 0)$ beständig sein, wo u die Geschwindigkeit in der Richtung der parallelen Linien ist.

Die Ableitung dieses Kapitels wird dann, wie man sieht, hinfällig, weil die in § 42 gemachte Voraussetzung nicht länger richtig ist, daß es nämlich außer der Energie keine Funktion der Koordinaten im Phasenraum gibt, die während der Bewegung konstant bleibt. Denn selbstverständlich haben wir dann $u_a^2 = \text{const}$, $u_b^2 = \text{const}$ usw., und $v_a = w_a = 0$, $v_b = w_b = 0$ usw.

Unsere Ergebnisse zeigen, daß es unendlich wahrscheinlich ist, daß ein nach dem Zufall ausgewähltes System nicht diesem speziellen Typus angehört. Der Zusammenhang zwischen den Bahnkurven solcher Systeme und den „Zyklen“ der abstrakten Dynamik ist von Interesse, kann jedoch hier nicht diskutiert werden. Wir werden zu der Besprechung von Fällen, bei denen es außer der Energie noch andere Konstanten gibt, im 5. Kapitel zurückkehren.

Historische Bemerkung.

60. Das Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung, das sowohl in diesem als auch im vorhergehenden Kapitel abgeleitet worden ist, wurde von Maxwell aufgefunden und wird allgemein nach ihm benannt. Es erscheint zuerst in der bereits erwähnten Arbeit (§ 9), die in der British Association im Jahre 1859 veröffentlicht wurde. Es wird heute allgemein zugegeben, daß der ursprüngliche Beweis unbefriedigend ist, er ist jedoch wegen seiner historischen Wichtigkeit von Interesse. Bis auf eine kleine Veränderung der Bezeichnungen ist die Form, in der er gegeben wurde, die folgende¹⁾:

„Es sei N die gesamte Partikelzahl. Es seien ferner u, v, w die Komponenten der Geschwindigkeit jedes Partikels in drei zueinander senkrechten Richtungen, und die Zahl der Partikel, für die u zwischen u und $u + du$ liegt, gleich $Nf(u)du$, wo $f(u)$ eine noch zu bestimmende Funktion von u bedeutet.

Die Zahl der Partikel, für die v zwischen v und $v + dv$ liegt, wird dann $Nf(v)dv$ sein, und die Zahl derer, für die w zwischen w und $w + dw$ liegt, gleich $Nf(w)dw$, wo f immer dieselbe Funktion bezeichnet.

¹⁾ J. C. Maxwell, Collected Works 1, 380.

Nun beeinflußt die Existenz der Geschwindigkeit u in keiner Weise die der Geschwindigkeiten v oder w , da diese alle rechtwinklig aufeinanderstehen und unabhängig sind, so daß die Zahl der Partikel, deren Geschwindigkeiten zwischen u und $u + du$ liegen und gleichzeitig zwischen v und $v + dv$ und zwischen w und $w + dw$, gleich ist

$$Nf(u)f(v)f(w)du dv dw.$$

Nehmen wir an, daß die N Partikel vom Ursprung im selben Augenblick ausgehen, so wird dies die Anzahl im Volumenelement $du dv dw$ nach Verlauf der Zeit Eins sein, und die auf die Volumeneinheit bezogene Zahl wird gleich sein:

$$Nf(u)f(v)f(w).$$

Nun sind aber die Richtungen der Koordinatenachsen vollkommen willkürlich, so daß diese Zahl allein vom Abstand vom Koordinatenursprung abhängen kann, also

$$f(u)f(v)f(w) = \Phi(u^2 + v^2 + w^2).$$

Lösen wir diese Funktionalgleichung, so finden wir

$$f(u) = C e^{-A u^2}, \quad \Phi(u^2 + v^2 + w^2) = C^3 e^{-A(u^2 + v^2 + w^2)}.$$

Dieser Beweis muß als unbefriedigend angesehen werden, weil er annimmt, daß die drei Geschwindigkeitskomponenten voneinander unabhängig sind. Die Geschwindigkeiten gehen jedoch keineswegs unabhängig in die dynamischen Gleichungen für die Zusammenstöße zwischen den Molekülen ein, so daß wir, bis das Gegenteil bewiesen wird, erwarten sollten, eine Verknüpfung zwischen diesen Geschwindigkeiten zu finden.

Um diesem Mangel Rechnung zu tragen, versuchte Maxwell einen zweiten Beweis¹⁾, der nach Verbesserungen durch Boltzmann²⁾ und Lorentz³⁾ die im 2. Kapitel angegebene Form annimmt. Es ist jedoch sehr zweifelhaft, ob dieser Beweis, was logische Folgerichtigkeit oder Vollständigkeit betrifft, eine Überlegenheit über Maxwells ursprünglichen Beweis beanspruchen kann. Der zweite Beweis muß annehmen, daß es keine Beziehungen zwischen den Geschwindigkeits- und den Lagekoordinaten gibt, während der erste

¹⁾ J. C. Maxwell, Collected Works 2, 43.

²⁾ Wiener Sitzungsber. 58, 517 (1868); 66, 275 (1872); 95, 153 (1887); Vorlesungen über Gastheorie 1, 15.

³⁾ Wiener Sitzungsber. 95, 115 (1887).

Beweis bloß annimmt, daß es keine Beziehung zwischen den einzelnen Geschwindigkeitskomponenten untereinander gibt. In beiden Fällen lassen die dynamischen Bedingungen in gleicher Weise Beziehungen vermuten, bis nicht das Gegenteil bewiesen ist, und es dürfte schwer sein, einen Grund anzugeben, warum die eine Annahme betreffend das Nichtbestehen einer Beziehung gerechtfertigter sein sollte als die andere. Es möge erwähnt werden, daß Burbury¹⁾ stets der Meinung war, der zweite Beweis Maxwells sei nicht allein logisch nicht stichhaltig, sondern führe auch zu einem nicht ganz richtigen Resultat. Er behauptet, daß wirklich eine solche Beziehung statthat, mit Ausnahme des Grenzfalles eines unendlich verdünnten Gases. Diese Ansicht wird jedoch durch die Entwicklungen dieses und des folgenden Kapitels nicht gestützt (siehe § 69).

Zu einer zweiten Klasse von Beweisen für das Gesetz gehört der in diesem Kapitel gegebene. In dieser Klasse von Beweisen bildet es das Ziel, ein Gesetz aus allgemeinen dynamischen Betrachtungen abzuleiten. Als wichtiges Beispiel möge ein Beweis von Kirchhoff erwähnt werden, der in seinen Vorlesungen enthalten ist²⁾, und einer von Meyer und Pirogoff, der in Meyers kinetischer Gastheorie³⁾ enthalten ist. Beide angeführte Beweise machen, wie die nähere Betrachtung zeigt, von der Wahrscheinlichkeitsrechnung in einer Weise Gebrauch, die nicht gerechtfertigt ist. Der in diesem Kapitel gegebene Beweis stammt von mir⁴⁾: auch er wurde von Burbury⁵⁾ kritisiert, ich bin jedoch der Ansicht, daß seine Kritik gegen die Richtigkeit des Beweises mangelhaft begründet ist⁶⁾.

1) S. H. Burbury, *The Kinetic Theory of Gases*. Cambridge 1899.

2) Kirchhoff, *Vorlesungen über die Theorie der Wärme*, S. 142.

3) Meyer, *Die kinetische Theorie der Gase*.

4) *Phil. Mag.* **5**, 597.

5) *Ebenda* **6**, 529; **7**, 467.

6) *Ebenda* **6**, 720; **7**, 468.

4. Kapitel.

Das Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung.

(Fortsetzung.)

Vergleich zwischen den Methoden der zwei vorangehenden Kapitel.

61. Das Problem des vorliegenden Kapitels besteht darin, die Beziehungen zwischen den in dem 2. und 3. Kapitel angewendeten Untersuchungsmethoden zu betrachten.

Die Entwicklung des 2. Kapitels war auf gewisse Wahrscheinlichkeitsfragen aufgebaut. Eine Antwort auf diese Fragen wurde mit Hilfe der Annahme der molekularen Unordnung ermöglicht und durchgeführt, die in § 15 eingeführt wurde.

Auch die Entwicklung des 3. Kapitels beruht, wenn auch in einem anderen Sinne, auf der Wahrscheinlichkeitstheorie. Der mit Flüssigkeit erfüllte Phasenraum lieferte die Grundlage für die Berechnung von Wahrscheinlichkeiten, und da bewiesen wurde, daß die Flüssigkeitsbewegung stationär sei, so folgte weiter, daß diese Grundlage auch von der Zeit unabhängig sei. Wir behalten nun zunächst den Phasenraum als Grundlage von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen bei. Die Frage „Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein System die Bedingung p erfüllt“, hat demnach die Bedeutung: „Für welchen Bruchteil des Phasenraumes ist die Bedingung p erfüllt“. Die weitere Frage: „Gesetzt, ein System erfülle die Bedingung p , wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß es auch die Bedingung q erfüllt“, wird so interpretiert: „Ein Punkt ist nach dem Zufall aus allen den Gebieten des Phasenraumes ausgewählt, in denen die Bedingung p erfüllt ist, wie groß ist die Wahrscheinlichkeit, daß in diesem Punkte auch die Bedingung q erfüllt sei“. Wenn v_p das Gesamtvolumen desjenigen Teiles des Raumes ist, in dem die Bedingung p erfüllt ist, und v_{pq} dasjenige des Raumes, in welchem auch die Bedingung q erfüllt ist, so ist der Wert der gesuchten Wahrscheinlichkeit offenbar gleich dem Verhältnis

$$(103) \quad \frac{v_{pq}}{v_p}.$$

Wenn v das Gesamtvolumen dieses Phasenraumes ist (oder eines Teiles desselben, auf den wir unsere Betrachtungen beschränken wollen), so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Bedingung q unabhängig von p erfüllt ist,

$$(104) \quad \frac{v_q}{v}.$$

Die Bedingung dafür, daß die Wahrscheinlichkeiten, daß p und q erfüllt werden, als „unabhängig“ voneinander angesehen werden können, ist, daß die Ausdrücke (103) und (104) einander gleich sind, oder symmetrisch geschrieben, daß

$$(105) \quad \frac{v_{pq}}{v} = \frac{v_p}{v} \frac{v_q}{v}.$$

Analyse der Annahme der molekularen Unordnung.

62. Die Annahme der molekularen Unordnung war gleichbedeutend mit der Annahme, daß zwei Wahrscheinlichkeiten als unabhängig voneinander angesehen werden können. Gleichung (105) setzt uns demnach in den Stand, zu entscheiden, ob diese Annahme im Hinblick auf unsere jetzige Wahrscheinlichkeitsgrundlage berechtigt ist — nämlich den mit homogener Flüssigkeit erfüllten Phasenraum.

Zu diesem Zwecke wollen wir die Bedingung p dahin definieren, daß ein Molekül der Klasse A (definiert in § 13) sich in dem Element $dx dy dz$ des Gases befinden möge — mit anderen Worten, daß eines der N Moleküle Koordinaten besitze, die zwischen den Grenzen

$$(106) \quad \begin{cases} x \text{ und } x + dx, y \text{ und } y + dy, z \text{ und } z + dz, \\ u \text{ und } u + du, v \text{ und } v + dv, w \text{ und } w + dw \end{cases}$$

liegen.

Für gewisse Systeme wird diese Bedingung von einem Molekül A erfüllt, und diese Systeme werden im Phasenraum durch dasjenige Gebiet dargestellt, für welches x_a zwischen x und $x + dx$ liegt, und ähnliche Bedingungen von y_a, z_a, u_a, v_a, w_a erfüllt werden. Dieser Bereich trägt zu v_p einen Beitrag

$$(107) \quad \iiint \dots dx_a dx_b dx_c \dots du_a du_b du_c \dots$$

bei, wo die Integration über alle Werte der Variablen zu erstrecken ist, die nicht durch § 36 ausgeschlossen sind, mit Aus-

nahme von $x_a, y_a, z_a, u_a, v_a, w_a$, für welche die Grenzen durch (106) gegeben sind. Das Integral kann in der Form

$$(108) \quad dx dy dz du dv dw \int \int \dots dx_b dx_c \dots \int_{-\infty}^{+\infty} du_b \int_{-\infty}^{+\infty} du_c \dots$$

geschrieben werden. Für andere Systeme wird die Bedingung p von einem Molekül B erfüllt, und diese Systeme liefern wiederum einen Beitrag, dessen Betrag gleich dem obigen ist. Jedes der N Moleküle trägt auf diese Weise zu v_p einen Betrag bei, der gleich ist dem Ausdruck (108), so daß der Gesamtbetrag von v_p gleich ist

$$(109) \quad v_p = N dx dy dz du dv dw \int \int \dots dx_b dx_c \dots \int_{-\infty}^{+\infty} du_b \int_{-\infty}^{+\infty} du_c \dots$$

Der Wert von v , das Volumen des ganzen Raumes, ist durch (107) gegeben, wenn die Integration über alle Werte der Variablen erstreckt wird, mit Ausnahme der durch § 36 ausgeschlossenen. Dies kann jedenfalls in der Form geschrieben werden:

$$(110) \quad v = \int \int \int \dots dx_a dx_b dx_c \dots \int_{-\infty}^{+\infty} du_a \int_{-\infty}^{+\infty} du_b \dots$$

und aus Gleichung (109) und (110) finden wir nun

$$(111) \quad \frac{v_p}{v} = N \frac{dx dy dz \int \int \dots dx_b dx_c \dots \int_{-\infty}^{+\infty} du dv dw}{\int \int \int dx_a dx_b dx_c \dots \int_{-\infty}^{+\infty} du \int_{-\infty}^{+\infty} dv \int_{-\infty}^{+\infty} dw}$$

Dies verschwindet offenbar infolge des zweiten Faktors, weil, wenn alle Moleküle in gleicher Weise befähigt sind, alle möglichen Geschwindigkeiten anzunehmen, die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein einzelnes Molekül irgend einer festgesetzten Klasse angehöre, unendlich klein ist.

63. Wir wollen nun annehmen, daß die Geschwindigkeiten der einzelnen Moleküle gegeben sind, und wollen die Wahrscheinlichkeit dafür berechnen, daß in diesem Falle die Bedingung p erfüllt sei. Wir wollen annehmen, daß wir wissen, daß die Geschwindigkeiten des Moleküls A zwischen den Grenzen

$$(112) \quad u_a \text{ und } u_a + \delta u_a, v_a \text{ und } v_a + \delta v_a, w_a \text{ und } w_a + \delta w$$

liegen, und daß wir betreffs der übrigen Moleküle ähnliche Kenntnis besitzen. Da der ganze Raum Systeme darstellt, für welche die Moleküle die gegebenen Geschwindigkeiten besitzen, ist der Wert von v durch die Gleichung (110) gegeben, wenn die Integration von u_a bis $u_a + \delta u_a$ anstatt von $-\infty$ bis $+\infty$ erstreckt wird, und ähnlich für die anderen Geschwindigkeiten.

Wir haben also als neuen Wert von

$$(113) \quad v = \delta u_a \delta v_a \delta w_a \dots \iiint \dots dx_a dx_b dx_c \dots$$

So wie zuvor werden die Systeme, für die die Bedingung p für das Molekül A erfüllt ist, durch diejenigen Teile des Raumes v dargestellt, für die x_a zwischen x und $x + dx$ liegt, und ähnliche Bedingungen werden von y_a, z_a, u_a, v_a, w_a erfüllt. Wir werden annehmen, wozu wir auch berechtigt sind, daß die $\delta u_a, \delta v_a, \delta w_a$ der Grenzen (112) im Vergleich mit $du dv dw$ unendlich klein sind. Unter der Voraussetzung, daß der durch (112) dargestellte Bereich für u_a innerhalb des Bereiches zwischen u und $u + du$ liegt, und daß ähnliche Bedingungen von v_a, w_a erfüllt werden, ist der dem Molekül A entsprechende Beitrag zu v_p durch die rechte Seite von (113) gegeben, bis auf den Umstand, daß die Integration nach x_a sich bloß von x bis $x + dx$ erstreckt, und ähnlich für y_a und z_a . Wenn also die Geschwindigkeiten des Moleküls A innerhalb der bestimmten Grenzen liegen, so beträgt der Beitrag vom Molekül A zu v_p

$$(114) \quad dx dy dz \delta u_a \delta v_a \dots \iiint \dots dx_b dx_c \dots dy dy_c \dots$$

Liegen die durch die Grenzen (112) bestimmten Geschwindigkeiten nicht innerhalb des Bereiches $du dv dw$, so ist der Beitrag gleich Null. Die Zahl der Moleküle, deren Geschwindigkeiten die Bedingung erfüllen, innerhalb dieses Bereiches zu liegen — mit anderen Worten, die Zahl der Moleküle, die imstande sind, die Rolle des Moleküls A in dem Ausdruck (114) zu spielen —, möge angesetzt werden in der Form:

$$(115) \quad Nf(u, v, w) du dv dw.$$

Das Produkt der Ausdrücke (114) und (115) liefert v_p . Daraus und aus Gleichung (113) erhalten wir

$$(116) \quad \frac{v_p}{v} = Nf(u, v, w) du dv dw dx dy dz \frac{\iiint \dots dx_b dx_c \dots dy_b dy_c \dots}{\iiint \dots dx_a dx_b dx_c \dots dy_a dy_b dy_c \dots}$$

64. Wir wollen nun die Bedingung q als Bedingung dafür definieren, daß es ein Molekül gibt, dessen Koordinaten innerhalb der Grenzen x' und $x' + dx'$ usw. liegen. Das Volumen v_{pq} , für das beide Bedingungen p und q erfüllt sind, wird aus Beiträgen von den verschiedenen Paaren von Molekülen bestehen. Wir nehmen an, daß in dem Ausdruck (116) das Molekül A die Bedingung p erfüllt. Erfüllt das Molekül B die Bedingung q , so kann man den entsprechenden Beitrag zu v_{pq}/v aus der rechten Seite von (116) erhalten, wenn man die Integration im Zähler über den Bereich von x' bis $x' + dx'$ in bezug auf x_b erstreckt, und über ähnliche Bereiche in bezug auf y_b und z_b . Die Zahl der Moleküle, die befähigt sind, die Rolle von B zu spielen, ist gleich

$$Nf(u', v', w') du' dv' dw'.$$

Also erhalten wir als Wert von v_{pq}/v :

$$(117) \left\{ \begin{array}{l} \frac{v_{pq}}{v} = N^2 f(u, v, w) f(u', v', w') du dv dw du' dv' dw' dx dy dz dx' dy' dz' \\ \int \int \dots dx_c \dots dy_c \dots \\ \hline \int \int \int \int \int \int \dots dx_a dx_b dx_c \dots dy_a dy_b dy_c \dots \end{array} \right.$$

Die Integration erstreckt sich über alle Werte der Variablen mit Ausnahme derer, die durch die Bedingungen des § 36 ausgeschlossen sind. Wenden wir diese Bedingungen auf den Zähler an, so müssen wir x_a, y_a, z_a durch x, y, z und x_b, y_b, z_b durch x', y', z' ersetzen. Wir finden daher, wie es auch sein muß, daß v_{pq} verschwindet, wenn die Punkte x, y, z und x', y', z' eine kleinere Distanz als σ haben, oder wenn einer von ihnen sich in einer kleineren Entfernung als $\frac{1}{2}\sigma$ von der Begrenzung befindet. Wir sehen ferner, daß v_{pq}/v nicht gleich ist dem Produkt von v_p/v und v_q/v , so daß die Erfüllungen der Bedingungen p und q nicht als unabhängige Ereignisse behandelt werden können.

Unendlich kleine Moleküle.

65. In dem Spezialfall, in dem die Radien der Moleküle verschwindend klein sind, können diejenigen Teile des Phasenraumes, die in § 36 ausgeschlossen wurden, vernachlässigt werden. In den Integralen der Gleichungen (116) und (117) werden nun

die Integrationen nach den Variablen mit verschiedenen Indizes voneinander unabhängig. Wir können zum Beispiel schreiben:

$$\begin{aligned} & \int \int \int \int \int \dots d x_a d x_b d x_c \dots d y_a d y_b d y_c \dots \\ & = \int \int \int d x_a d y_a d z_a \int \int \int d x_b d y_b d z_b \dots = \Omega^N. \end{aligned}$$

Die anderen Integrale können in ähnlicher Weise vereinfacht werden, und wir erhalten:

$$(118) \quad \frac{v_p}{v} = \frac{N}{\Omega} f(u, v, w) d u d v d w d x d y d z,$$

$$(119) \quad \frac{v_{p,q}}{v} = \left(\frac{N}{\Omega}\right)^2 f(u, v, w) f(u', v', w') d u d v d w d u' d v' d w' d x d y d z d x' d y' d z'.$$

Schreiben wir v für N/Ω , so sehen wir, daß die rechte Seite der Gleichung (118) mit unserem früheren Ausdruck (2) (Seite 23) identisch ist. Mit anderen Worten, in dem Falle konstanter Dichte innerhalb des Gases ist die Wahrscheinlichkeit, daß die Bedingung p für ein nach dem Zufall ausgewähltes System erfüllt ist, gleich der in § 14 berechneten Wahrscheinlichkeit.

Aus den Gleichungen (118) und (119) erhalten wir das wichtige Resultat

$$(120) \quad \frac{v_{p,q}}{v} = \frac{v_p}{v} \cdot \frac{v_q}{v}.$$

Die Erfüllungen der Bedingungen p und q sind also nun unabhängige Ereignisse. Mit anderen Worten, wir haben bewiesen, daß, bezogen auf die von uns verwendete Wahrscheinlichkeitsgrundlage, die Annahme der molekularen Unordnung, wie sie in § 15 ausgesprochen wurde, gerechtfertigt ist, falls die Radien der Moleküle verschwindend klein sind.

66. Um den Weg zu rechtfertigen, auf dem diese Annahme im 2. Kapitel eingeführt wurde, müssen wir etwas weiter gehen. In dem Ausdruck (4) fanden wir einen Wert, der, wie wir annahmen, gleich der Zahl der Zusammenstöße einer bestimmten Klasse α sein sollte. Der wahre Wert dieses Ausdruckes war jedoch

$$\begin{aligned} & = (\text{der Zahl der möglichen Zusammenstöße der Klasse } \alpha) \\ & \times (\text{der Wahrscheinlichkeit für das Zustandekommen jedes Zusammenstoßes}). \end{aligned}$$

Diese Größe drückt also die wahrscheinliche Anzahl von Zusammenstößen aus, nämlich die Zahl, die wirklich im Mittel über eine große Zahl von Fällen auftritt, oder die „Erwartung“ der Zusammenstöße, sie muß aber nicht notwendig die wirkliche Zahl in irgend einem einzigen Falle ausdrücken. Von einem anderen Gesichtspunkt betrachtet ist die ausgedrückte Größe

$$(121) \quad \left\{ \begin{array}{l} = (\text{der Summe einer Zahl von kleinen Volumenelementen}) \\ \times (\text{der Dichte der Moleküle der Klasse B}). \end{array} \right.$$

Nun gibt es in den Entwicklungen des 3. Kapitels keinen Umstand, der uns nötigen würde, die „Zellen“ als „kontinuierlich“ im Raume anzunehmen. Wir können demgemäß den ersten Faktor in dem Ausdruck (121) als eine dieser Zellen ansehen. Wir sehen nun im Einklang mit den Ergebnissen des 3. Kapitels, daß der Ausdruck (121) nicht allein die „Erwartung“ der Moleküle der Klasse B in diesem Volumenelement gibt, sondern auch, daß es unendlich wahrscheinlich ist, daß er die wirkliche Zahl gibt, bis auf einen unendlich kleinen Bruchteil des Ganzen. Daraus folgt, daß die Zahl der Zusammenstöße einer gegebenen Type, die wir im 3. Kapitel fanden, nicht allein die wahrscheinlichste ist, sondern auch, daß es unendlich wahrscheinlich ist, daß diese bis auf einen unendlich kleinen Bruchteil die wahre Zahl darstellt.

Moleküle von endlicher Größe.

67. Sind die Moleküle nicht verschwindend klein, so wollen wir das Integral

$$\iiint \dots dx_b dx_c \dots dy_i dy_e \dots,$$

erstreckt über alle Werte der Veränderlichen, die nicht durch § 36 ausgeschlossen sind, mit $I(b, c, \dots)$ bezeichnen. Der Wert des Integrals kann allein von x_a, y_a, z_a abhängen, und da wir angenommen haben, daß das Molekül A sich im Punkte x, y, z befindet, so können wir sagen, daß $I(b, c, \dots)$ eine Funktion von x, y, z allein sei. Die Gleichungen (116) und (117) werden nun so aussehen

$$(122) \quad \frac{v_p}{v} = N f(u, v, w) du dv dw dx dy dz \frac{I(b, c, d, \dots)}{I(a, b, c, d, \dots)}$$

$$(123) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{v_p q}{v} = N^2 f(u, v, w) f(u', v', w') \\ du dv dw du' dv' dw' dx dy dz dx' dy' dz' \frac{I(c, d, \dots)}{I(a, b, c, d, \dots)}. \end{array} \right.$$

Aus Gleichung (122) sehen wir, daß die Dichte der Moleküle der Klasse A in x, y, z nicht mehr länger in der Form

$$\nu f(u, v, w) du dv dw$$

angesetzt werden kann, sondern in der Form

$$\nu_1 f(u, v, w) du dv dw$$

geschrieben werden muß, wo

$$(124) \quad \nu_1 = N \frac{I(b, c, \dots)}{I(a, b, c, \dots)}$$

eine Größe ist, die sich auf N/Ω reduziert und daher auf ν , wenn die Moleküle unendlich klein sind. Im allgemeinen ist ν_1 eine Funktion von x, y, z , aber nicht von u, v, w . Wir wollen bequemlichkeitshalber ν_1 als „effektive Molekulardichte“ im Punkte x, y, z bezeichnen. Wenn wir den Punkt x, y, z , in dem ν_1 berechnet wird, näher bezeichnen wollen, werden wir ν_1 ersetzen durch $\nu_{x, y, z}$.

68. Die „Erwartung“ der Molekülzahl in dem ganzen Gefäß ist gleich der Gesamtzahl der wirklich in dem Gefäß vorhandenen Moleküle, so daß

$$(125) \quad \iiint \nu_{x, y, z} dx dy dz = \nu \Omega.$$

ν ist also der Mittelwert von $\nu_{x, y, z}$ im ganzen Gefäß. Wir werden später die Wichtigkeit der Unterscheidung zwischen $\nu_{x, y, z}$ und ν einsehen.

Für jetzt möge der folgende Punkt angemerkt werden. In Gebieten, die so weit im Innern des Gefäßes liegen, daß man die Begrenzung als weit entfernt im Verhältnis zur molekularen Größenskala ansehen kann, muß der Wert von $\nu_{x, y, z}$ in jedem Punkte gleich sein, da keine Ursache da ist, die Veränderungen in $\nu_{x, y, z}$ zwischen einem Punkte und dem anderen bewirken sollte. In einem normalen oder sehr großen Gefäß (vgl. § 160) behalten diese Bedingungen im ganzen Innern Geltung, mit Ausnahme einer dünnen Schicht nahe der Begrenzung, deren Gesamtvolumen im Vergleich mit dem des ganzen Gefäßes klein sein wird. Aus Gleichung (125) folgt, daß $\nu_{x, y, z}$ von ν im ganzen Innern des Gefäßes nicht unterscheidbar sein wird, jedoch in der Nähe der Begrenzung davon merklich abweichen kann. Die Auswertung von $\nu_{x, y, z}$ für Punkte in der Nähe der Begrenzung wird im einzelnen in einem späteren Kapitel ausgeführt (vgl. § 202).

69. Aus den Gleichungen (122) und (123) erhalten wir

$$(126) \quad \frac{v_p v_q}{v v} = \frac{v_{pq}}{v} \frac{I(b, c, d, \dots) I(a, c, d, \dots)}{I(c, d, \dots) I(a, b, c, d, \dots)}.$$

Gesetzt, das Molekül *A* wäre in der Stellung *x, y, z*, dann hat die Wahrscheinlichkeit, daß ein zweites Molekül *B* eine Stellung *x', y', z'* habe, nicht den Wert, den sie nach der Annahme der molekularen Unordnung haben sollte, sondern diesen Wert, multipliziert mit

$$(127) \quad \frac{I(c, d, \dots) I(a b c d, \dots)}{I(b, c, d, \dots) I(a, c, d, \dots)},$$

eine Funktion, die in bezug auf die *x, y, z*-Koordinaten von *A* und *B* symmetrisch ist und unabhängig von den Geschwindigkeiten der Moleküle *A* und *B*.

Analyse des *H*-Theorems.

70. Die Annahme der molekularen Unordnung (wenn notwendig korrigiert gemäß § 69) wird daher richtige Resultate ergeben, vorausgesetzt, daß man sie gemäß der Wahrscheinlichkeitsgrundlage interpretiert, die durch unseren Phasenraum geliefert wird, und vorausgesetzt, daß man die Resultate als wahrscheinliche, nicht aber als sichere auffaßt. Wünschen wir streng richtige Resultate zu erhalten, so müssen die daraus berechneten Größen nicht als einem einzigen System zugehörig angesehen werden, sondern als Mittelwerte über alle Systeme im Phasenraum, die gewisse Bedingungen erfüllen. Zum Beispiel ist der Wert von $\frac{\partial f}{\partial t}$ aus Gleichung (12) bloß der Mittelwert von $\frac{\partial f}{\partial t}$, über alle jene Teile des Raumes, für die das System ein gegebenes *f* hat. Ebenso müssen wir auch den Wert von dH/dt aus Gleichung (20) interpretieren als den Mittelwert von dH/dt , über alle Systeme unseres Raumes, die einen gegebenen Wert *H* besitzen.

71. Wir kommen nun zu einem Punkte, der auf den ersten Blick als ein Paradoxon erscheint. Nehmen wir an, daß *f* eine gerade Funktion von *u, v, w* sei, die von der Normalfunktion $A e^{-h m (u^2 + v^2 + w^2)}$ verschieden sei. Dann folgt aus Kapitel 2 (§ 23), daß dH/dt negativ ist, wobei dH/dt , wie wir eben gesehen haben, den Mittelwert von dH/dt über alle Systeme unseres

Raumes bezeichnet, die dieses gegebene f besitzen. Nun mögen diese Systeme in Paare geteilt werden. Zu jedem System gibt es doch ein entsprechendes zweites System, dessen Lagekoordinaten die gleichen sind wie die des ersten Systems, und dessen Geschwindigkeitskoordinaten in ihren Beträgen gleich aber entgegengesetzt in ihren Vorzeichen sein sollen. Da f eine gerade Funktion der Geschwindigkeitskoordinaten ist, so wird der Wert von f für diese zwei Systeme gleich sein und beide Systeme sind in gleicher Weise in das Mittel von dH/dt einzubeziehen. Die Bewegung des ersten Systems ist jedoch der des zweiten Systems gerade entgegengesetzt. Es scheint daher, als ob die Werte von dH/dt gleich und entgegengesetzt für die beiden Systeme sein müßten, so daß der Mittelwert von dH/dt für diese zwei gleich Null sein müßte. Da die Gesamtheit der zu einem bestimmten f gehörigen Systeme in Paare dieses Typus zerfällt, könnte man daraus folgern, daß der Mittelwert von dH/dt gleich Null ist.

72. Die Erklärung der scheinbaren Paradoxie lautet folgendermaßen: aus § 55 geht hervor, daß dH/dt dasselbe ist wie dK/dt , wo K durch Gleichung (95) gegeben ist. Das Gesetz der Verteilung der K für Geschwindigkeitskoordinaten ist, wie man leicht zeigen kann, von derselben allgemeinen Gestalt wie das in § 47 abgeleitete für die Lagekoordinaten. Im besonderen kann man sehen, daß von den Systemen, für die H einen größeren Wert hat als ein bestimmtes H_1 , das aber verschieden von dem Minimalwert H ist, alle mit Ausnahme eines unendlich kleinen Bruchteiles einen Wert H haben, der nur unendlich wenig von H_1 abweicht. Wenn wir daher nach dem Zufall einen Punkt herausgreifen, in dem der Wert von H gleich H_1 ist, so ist es unendlich wahrscheinlich, daß H abnehmen wird, wenn wir uns von diesem Punkte in irgend einer Richtung längs der durch den Punkt hindurchgehenden Phasenlinie entfernen. Mit anderen Worten, es ist unendlich wahrscheinlich, daß der Wert $H = H_1$ einen Maximalwert von H für die Phasenlinie durch den Punkt darstellt.

73. Man könnte es vielleicht noch als paradox ansehen, daß dH/dt nicht für jedes dieser Maxima gleich Null ist. Die Erklärung liegt darin, daß die Veränderung von H nicht durch die Gesetze der Differentialrechnung beherrscht wird, da diese Ver-

änderung, genau gesprochen, nicht kontinuierlich ist. Der Wert von H ist konstant zwischen zwei Zusammenstößen der Moleküle und ändert sich plötzlich bei jedem Zusammenstoß. Wenn die Zahl der Moleküle in einem Gase unendlich ist, wird das Intervall zwischen den aufeinanderfolgenden Zusammenstößen unendlich klein werden, aber im allgemeinen werden die Änderungen von H nicht kontinuierlich sein. Deshalb verschwinden die Differentialquotienten von H zwischen den Zusammenstößen und werden unendlich groß bei jedem Stoße, so daß H , betrachtet als Funktion von t , wenn wir den Phasenlinien folgen, eine Funktion der wohlbekannteren Art sein wird, die eine unendliche Zahl von Maximis und Minimis in einem endlichen Gebiet der Veränderlichen besitzt. Wir können jedoch die für H als Funktion von t erhaltene Kurve „ausgleichen“ und auf diese Weise die Funktion H als kontinuierliche Funktion der Zeit erhalten. Dies ist das bei der Ableitung des 2. Kapitels betrachtete H . Doch nun können wir auch sehen, daß wir keinen Grund haben anzunehmen, daß dH/dt verschwinde, wenn H einen Maximalwert bekommt, sondern daß im Gegenteil H im allgemeinen sein Vorzeichen in einem solchen Punkte plötzlich ändern wird. Es ist demnach klar, daß, im Mittel über alle Systeme, die ein gegebenes f haben, dH/dt negativ sein wird, ausgenommen dann, wenn f das Verteilungsgesetz für den Normalzustand ist, in welchem Falle es verschwindet. Dieses Resultat ist nun in Übereinstimmung mit dem des 2. Kapitels.

5. Kapitel.

Allgemeine statistische Mechanik und Thermodynamik.

74. Wir haben nun zwei Methoden entwickelt, das Gesetz der molekularen Geschwindigkeitsverteilung zu erhalten, und ferner einen Vergleich zwischen denselben angestellt. Diese zwei Methoden haben wir auf die Betrachtung von Molekülen beschränkt, die als elastische Kugeln behandelt werden können, die aufeinander keine Kräfte ausüben, ausgenommen dann, wenn sie wirklich zusammenstoßen. Es gibt noch einen allgemeineren Weg, diese Fragen zu behandeln, welcher die Möglichkeit offen läßt, daß

die Moleküle dynamische Systeme vom allgemeinsten Typus sind, denen man jegliche Art von inneren Bedingungen auferlegen kann und die aufeinander beliebige Kräfte ausüben. Diese Methode soll in dem vorliegenden Kapitel erläutert werden.

Um gleich solche Resultate zu erhalten, die wir später bei der Entwicklung des Gegenstandes benötigen werden, werden wir die Diskussion des vorliegenden Kapitels nicht auf das oben erwähnte Problem beschränken; wir wollen die „statistische Mechanik“ eines ganz allgemeinen dynamischen Systems betrachten, ohne im mindesten uns auf ein Gas zu beschränken. In diesem Kapitel werden besonders Anwendungen auf ein Gas gemacht werden, während wir in späteren Kapiteln Gelegenheit haben werden, die Resultate auf allgemeine Systeme anzuwenden.

Freiheitsgrade.

75. Die Gesamtzahl von unabhängigen Größen, die man kennen muß, um die Konfiguration und Stellung irgend eines dynamischen oder anderen Systems völlig angeben zu können, wird die Zahl der Freiheitsgrade des Systems genannt. Wir sehen, daß diese Zahl von den Bewegungen oder Bewegungsmöglichkeiten der Teile des Systems abhängt, aber in keiner Weise von den Kräften, welche die Bewegung hervorrufen; sie entsprechen daher den geometrischen oder kinematischen Eigenschaften des Systems, haben aber nichts mit seiner Dynamik zu tun.

So kann z. B. die Lage eines Punktes, der sich frei im Raume bewegen kann, bestimmt werden, wenn drei Größen, sagen wir x , y , z , die Koordinaten des Punktes, bekannt sind, so daß ein frei im Raume beweglicher Punkt drei Freiheitsgrade hat. Die Zahl der Freiheitsgrade eines festen Körpers beträgt sechs, da die Stellung des Körpers festgelegt werden kann, wenn sechs Größen, sagen wir x , y , z , die Koordinaten des Schwerpunktes des Körpers, und drei Winkel Θ , Φ , Ψ , um die Richtung des Körpers festzulegen, bekannt sind. Ähnlich erhält man für die Zahl der Freiheitsgrade eines Zirkels sieben, eines Nußknackers acht, zweier fester Arme, die durch ein „Universalgelenk“ verbunden sind, neun usw.

76. Zahlen von Freiheitsgraden sind additiv in dem Sinne, daß die Zahl der Freiheitsgrade eines zusammengesetzten Systems,

das aus einer Anzahl von einfacheren Systemen aufgebaut ist, gleich ist der Summe der Zahl der Freiheitsgrade der Teilsysteme. Dies ist selbstverständlich, wenn man bedenkt, daß die Kenntnis der Konfiguration des zusammengesetzten Systems in der Kenntnis der Konfiguration aller Teilsysteme besteht.

Wenn z. B. Atome als Punkte aufgefaßt werden, wird jedes Atom drei Freiheitsgrade haben, entsprechend seinen Koordinaten, sagen wir x, y, z . Ein zweiatomiges Molekül muß daher notwendig sechs Freiheitsgrade besitzen. Diese können in verschiedener Weise gezählt werden, insgesamt müssen aber stets sechs herauskommen. Wir können z. B. annehmen, daß die sechs Freiheitsgrade aus den drei Freiheitsgraden des Schwerpunktes für seine Bewegung im Raume, den zwei Freiheitsgraden der Verbindungslinie der beiden Atome für die Änderung ihrer Richtung im Raume und dem einen Freiheitsgrad besteht, der aus der Möglichkeit erwächst, daß die beiden Atome ihren Abstand verändern können.

Im allgemeinen wird, wenn die Atome als Punkte aufgefaßt werden, ein aus n Atomen zusammengesetztes Molekül $3n$ Freiheitsgrade haben, während dann, wenn die Atome als feste Körper betrachtet werden, die sowohl Rotationsbewegungen als auch Translationsbewegungen ausführen können, ein aus n Atomen zusammengesetztes Molekül $6n$ Freiheitsgrade besitzen wird. Wenn Elektronen als Punkte angesehen werden, wird ein Haufen aus n Elektronen $3n$ Freiheitsgrade haben. Werden Moleküle als Punkte aufgefaßt, so wird ein aus N Molekülen bestehendes Gas ein dynamisches System mit $3N$ Freiheitsgraden darstellen, während, wenn jedes Molekül n Freiheitsgrade hat, das Gas nN Freiheitsgrade besitzen wird.

77. In der Chirurgie spricht man von Gelenkstarre (Anchylosis), wenn ein Gelenk so steif geworden ist, daß es keiner Bewegung fähig ist. So verliert bei Gelenkstarre der menschliche Körper einige seiner „Freiheitsgrade“. Der Ausdruck wurde wegen seiner großen Bequemlichkeit von Poincaré in die dynamische Theorie eingeführt. Wir haben z. B. gesehen, daß ein Zirkel sieben Freiheitsgrade hat; wenn das Gelenk eingerostet ist, so daß die Schenkel nicht gedreht werden können, ist die Zahl der Freiheitsgrade auf sechs reduziert, wie bei jedem anderen starren Körper; ein

Freiheitsgrad ist erstarrt. In dem zweiatomigen Molekül, das wir uns aus zwei Punktatomen aufgebaut denken, ist die Zahl der Freiheitsgrade gleich sechs. Wenn jedoch die beiden Atome auf Grund irgendwelcher Bedingungen so eng aneinander gebunden sind, daß sich ihr Abstand nicht ändern kann, wird die Zahl der Freiheitsgrade auf fünf reduziert; der sechste Freiheitsgrad ist erstarrt.

Die Bewegung eines allgemeinen dynamischen Systems.

78. Theoretisch kann man die Bewegung irgend eines dynamischen Systems bestimmen, wenn die Anfangskonfiguration des Systems und die Anfangsgeschwindigkeiten seiner verschiedenen Teile gegeben sind. Statistisch kann die Bewegung nach einer Methode ähnlich der bereits im 3. Kapitel angewendeten untersucht werden.

Man betrachte irgend ein System, das n Freiheitsgrade besitzt. q_1, q_2, \dots, q_n seien die Koordinaten, welche die Konfiguration des Systems bestimmen. Dann werden die Verhältnisse der Zuwächse $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n$ dieser Größen die Geschwindigkeiten der verschiedenen Teile des Systems bestimmen, und es wird möglich sein, die Bewegung des Systems festzulegen, wenn uns die Anfangswerte der $2n$ Größen,

$$(128) \quad q_1, q_2, \dots, q_n, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n$$

gegeben sind.

Die Gesamtenergie des Systems wird eine Funktion der $2n$ obenstehenden Größen sein. Es ist zweckmäßig, die Momente p_1, p_2, \dots, p_n einzuführen, die definiert sind durch

$$(129) \quad p_s = \frac{\partial E}{\partial \dot{q}_s} \text{ usw.,}$$

die selbstredend Funktionen der $2n$ Koordinaten und Geschwindigkeiten (128) sind. In allen gewöhnlich betrachteten Fällen ist E eine Funktion zweiten Grades in den Geschwindigkeiten $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n$, so daß die Momente lineare Funktionen dieser Geschwindigkeiten sein werden.

Die $2n$ Größen (128) können nun ersetzt werden durch die $2n$ Größen

$$(130) \quad q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n$$

Wenn die Werte dieser Größen zu irgend einer Zeit bekannt sind, so sind die Lagen und Geschwindigkeiten des Systems in diesem Zeitpunkt bekannt und können daher für alle Zeiten bestimmt werden.

79. Im allgemeinen werden wir uns bloß mit dem Studium von abgeschlossenen, konservativen Systemen beschäftigen, in denen keine Zerstreuung von Energie stattfindet. Für den Augenblick wollen wir uns jedoch nicht auf konservative Systeme beschränken; wir wollen annehmen, daß die Bewegung des Systems einer Energiezerstreuung im Betrage $2F$ unterworfen ist, wo F eine quadratische Funktion der Geschwindigkeiten ist.

Gehorcht das System bei seiner Bewegung den gewöhnlichen dynamischen Gesetzen, dann sind die Bewegungsgleichungen derselben die bekannten Gleichungen

$$(131) \quad \frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial E}{\partial q_s} - \frac{\partial F}{\partial q_s},$$

$$(132) \quad \frac{dq_s}{dt} = \frac{\partial E}{\partial p_s},$$

worin E als Funktion der p und q ausgedrückt gedacht ist, während die Zerstreuungsfunktion F als Funktion der q und \dot{q} ausgedrückt ist. Wenn keine Energiezerstreuung stattfindet, so ist $F = 0$, und die Gleichungen reduzieren sich auf die bekannten Hamiltonschen Gleichungen

$$(133) \quad \frac{dp_s}{dt} = -\frac{\partial E}{\partial q_s},$$

$$(134) \quad \frac{dq_s}{dt} = \frac{\partial E}{\partial p_s}.$$

Darstellung im Phasenraum.

80. Im 2. Kapitel (§ 35, 36) wurde die Bewegung eines aus einer Anzahl elastischer Kugeln bestehenden Systems im Phasenraum mit entsprechender Dimensionenzahl dargestellt. Es ist zweckmäßig, sich die Bewegung des jetzt vorliegenden allgemeinen Systems in derselben Weise dargestellt zu denken.

Wir denken uns deshalb einen $2n$ -dimensionalen Raum konstruiert, für den die $2n$ Variablen

$$(135) \quad q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n$$

rechtwinklige Koordinaten sind. Dann wird jeder Punkt in diesem Raume eine bestimmte Gruppe von Werten q_1, q_2, \dots, p_n , und daher eine bestimmte „Phase“ des Systems darstellen, die durch eine Gruppe von Lage- und Geschwindigkeitskoordinaten bestimmt wird. Wenn das dynamische System seine Phase verändert, wird der Phasenpunkt eine stetige Kurve im $2n$ -dimensionalen Raume beschreiben.

Die Bewegung irgend eines solchen Phasenpunktes auf seiner Kurve wird durch die Gleichungen (131) und (132) bestimmt. Wie man sieht, drücken diese Gleichungen die Komponenten der Geschwindigkeit ($dp_1/dt, dp_2/dt, \dots, dq_n/dt$) des Phasenpunktes durch die Koordinaten dieses Punktes aus. Es ist klar, daß, nachdem diese Geschwindigkeitskomponenten für jeden gegebenen Punkt eindeutig bestimmt sind, durch jeden Punkt im Raume nur eine Kurve hindurchgehen kann.

Ferner sind die Geschwindigkeitskomponenten, die durch die Gleichungen (131) und (132) dargestellt werden, Funktionen der Koordinaten allein, so daß man sich die Kurve, die durch diese Gleichungen bestimmt wird, im Phasenraum ein für allemal fixiert denken kann. Wir können uns alle möglichen Kurven dieser Art im Phasenraum erzeugt denken, und diese fiktive $2n$ -dimensionale Karte setzt uns in den Stand, die Bewegung des dynamischen Systems, ausgehend von einem beliebigen Anfangszustand, zu verfolgen.

Alle Begriffe des vorliegenden Abschnitts werden durch den in den § 35 bis 38 ausgeführten Spezialfall erläutert.

81. Was wir zu untersuchen wünschen, ist nicht die von irgend einer Gruppe von Anfangsbedingungen ausgehende Bewegung des Systems; wir wollen vielmehr statistische Eigentümlichkeiten des Systems auffinden, die für alle Bewegungen richtig sein sollen, ohne Rücksicht auf den besonderen Zustand, von dem das System ausgeht. Es ist daher zweckmäßig, sich den $2n$ -dimensionalen Raum zur Gänze mit bewegten Punkten angefüllt zu denken, von denen jeder seine eigene Bahn beschreibt, die sich aus den Gleichungen (131) und (132) bestimmt. Wir wollen annehmen, daß diese Punkte so dicht ausgestreut sind, daß man sie als kontinuierlichen Nebel oder Flüssigkeit ansehen kann, genau so wie in dem Spezialfall des § 39.

Die Zahl der Phasenpunkte pro Volumeneinheit des Phasenraumes soll mit τ bezeichnet werden, und dies wird die Dichte des imaginären Nebels oder der Flüssigkeit messen.

Wenn sich die Phasenpunkte auf ihren Bahnen bewegen, so ist es denkbar, daß sich die eine kleine kontinuierliche Gruppe bildenden Punkte näher aneinanderschließen, in welchem Falle τ wachsen würde, oder daß sie sich voneinander entfernen, in welchem Falle τ abnehmen würde. Die zu erwartenden Veränderungen in τ werden in den folgenden Entwicklungen untersucht.

82. Wir betrachten ein kleines rechtwinkliges Volumenelement im Phasenraum, vom Volumen dv gleich dp_1, dp_2, \dots, dq_n , das sich von p_1 bis $p_1 + dp_1$, p_2 bis $p_2 + dp_2$ usw. erstreckt. Die Zahl der Phasenpunkte im Innern dieses Raumelementes in irgend einem Augenblick ist τdv .

In dieses Element strömen Punkte durch jede seiner Seitenflächen hinein und heraus. Wir wollen die Strömung durch dasjenige Paar voneinander gegenüberliegenden Seitenflächen betrachten, das senkrecht zur p_1 -Achse steht und für das p_1 die Werte p_1 und $p_1 + dp_1$ hat. Der Flächeninhalt jeder dieser Flächen sei dS , so daß $dp_1 dS = dv$.

Die Punkte, die die Fläche p_1 passieren, haben eine Geschwindigkeitskomponente dp_1/dt senkrecht zur Fläche, dargestellt durch Gleichung (131), so daß die Zahl der Punkte, die durch diese Fläche in das Element dv in der Zeit dt hineinströmen, gleich ist

$$(136) \quad \tau \frac{dp_1}{dt} dS dt,$$

eine Größe, die offenbar negativ ist, wenn die Strömung nach außen gerichtet ist. Ähnlich ist die Zahl der Punkte, die durch die entgegengesetzte Fläche einströmen:

$$(137) \quad -\tau \frac{dp_1}{dt} dS dt.$$

Die zwei Größen (136) und (137) sind nicht gleich und entgegengesetzt, da die erstere an der Fläche p_1 , und die letztere an der Fläche $p_1 + dp_1$ gebildet ist. Ihre algebraische Summe ist

$$-\frac{\partial}{\partial p_1} \left(\tau \frac{dp_1}{dt} \right) dp_1 dS dt$$

oder auch

$$(138) \quad -\frac{\partial}{\partial p_1} (\tau \dot{p}_1) dv dt,$$

und dies stellt den Gesamtzuwachs der Punktzahl τdv in dem Element dv dar, der durch die Strömung durch das zu der p -Achse senkrechte Flächenpaar hervorgerufen wird.

Ähnlich kann man den Zuwachs ausrechnen, der durch die Strömung durch irgend ein anderes Flächenpaar entsteht, und der Gesamtzuwachs, der gleich der Summe aller dieser Beiträge ist, wird dann gleich

$$(139) \quad - \sum_1^n \left\{ \frac{\partial}{\partial p_s} (\tau \dot{p}_s) + \frac{\partial}{\partial q_s} (\tau \dot{q}_s) \right\} dv dt.$$

Dies muß gleich sein dem Zuwachs von τdv in der Zeit dt und daher gleich $\frac{\partial}{\partial t} (\tau dv) dt$, so daß

$$(140) \quad \frac{\partial \tau}{\partial t} + \sum_1^n \left\{ \frac{\partial}{\partial p_s} (\tau \dot{p}_s) + \frac{\partial}{\partial q_s} (\tau \dot{q}_s) \right\} = 0.$$

Hier stellt $\frac{\partial \tau}{\partial t}$ den Betrag des Zuwachses von τ im Innern des festen Volumenelementes dar. $\frac{D\tau}{Dt}$ möge den Betrag des Zuwachses von τ darstellen, wenn wir der Punktgruppe bei ihrer Bewegung folgen. Dann wird, da $\frac{D\tau}{Dt}$ den Betrag des Zuwachses einer Funktion von t, p_1, p_2, \dots, q_n darstellt,

$$(141) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{D\tau}{Dt} &= \frac{\partial \tau}{\partial t} + \frac{\partial \tau}{\partial p_1} \frac{\partial p_1}{\partial t} + \frac{\partial \tau}{\partial p_2} \frac{\partial p_2}{\partial t} + \dots + \frac{\partial \tau}{\partial q_n} \frac{\partial q_n}{\partial t} \\ &= \frac{\partial \tau}{\partial t} + \sum_1^n \left\{ \frac{\partial \tau}{\partial p_s} \dot{p}_s + \frac{\partial \tau}{\partial q_s} \dot{q}_s \right\}. \end{aligned} \right.$$

Daraus folgt, daß die Gleichung (140) in der Form

$$(142) \quad \frac{D\tau}{Dt} + \tau \sum_1^n \left\{ \frac{\partial \dot{p}_s}{\partial p_s} + \frac{\partial \dot{q}_s}{\partial q_s} \right\} = 0$$

geschrieben werden kann, was einfach die hydrodynamische Kontinuitätsgleichung im $2n$ -dimensionalen Raume bedeutet.

Die Werte von \dot{p}_s, \dot{q}_s sind durch die Gleichungen (131) und (132) gegeben, so daß

$$\frac{\partial \dot{p}_s}{\partial p_s} = - \frac{\partial^2 E}{\partial p_s \partial q_s} - \frac{\partial^2 F}{\partial p_s \partial q_s}; \quad \frac{\partial \dot{q}_s}{\partial q_s} = \frac{\partial^2 E}{\partial p_s \partial q_s},$$

und daher

$$(143) \quad \frac{\partial \dot{p}_s}{\partial p_s} + \frac{\partial \dot{q}_s}{\partial q_s} = - \frac{\partial^2 F}{\partial p_s \partial q_s}.$$

So reduziert sich Gleichung (142) auf

$$(144) \quad \frac{D\tau}{Dt} = \tau \sum_1^n \frac{\partial^2 F}{\partial p_s \partial \dot{q}_s},$$

und das ist die gesuchte Gleichung, welche die Änderung der Dichte τ gibt, wenn die Wolke der Phasenpunkte ihres Weges dahinzieht.

83. Es läßt sich leicht zeigen, daß $\sum_1^n \frac{\partial^2 F}{\partial p_s \partial \dot{q}_s}$ immer positiv sein muß, mit Ausnahme des Spezialfalles $F = 0$. Da nämlich F als Funktion der q und \dot{q} ausgedrückt gedacht ist, haben wir

$$(145) \quad \sum_1^n \frac{\partial^2 F}{\partial p_s \partial \dot{q}_s} = \sum_{s=1}^n \sum_{r=1}^n \frac{\partial^2 F}{\partial \dot{q}_r \partial \dot{q}_s} \frac{\partial \dot{q}_r}{\partial p_s} = \sum_{s=1}^n \sum_{r=1}^n \frac{\partial^2 F}{\partial \dot{q}_r \partial \dot{q}_s} \cdot \frac{\partial^2 E}{\partial p_r \partial p_s}.$$

Gleichung (144) zeigt, daß der Wert von $\sum \frac{\partial^2 F}{\partial p_s \partial \dot{q}_s}$ in irgend einem Punkte im Phasenraum unabhängig von der speziellen Wahl der Achsen in diesem Punkte sein muß. Durch eine lineare Transformation können wir die p so verändern, daß E sich in eine Summe von Quadraten allein verwandelt, sagen wir $E = \frac{1}{2} \sum \alpha_s p_s^2$, während F eine allgemein quadratische Form, sagen wir $F = \frac{1}{2} \sum \beta_s \dot{q}_s^2 + \sum \sum \gamma_{rt} \dot{q}_r \dot{q}_t$ ist. Der durch Gleichung (145) gegebene Wert wird nun gleich

$$(146) \quad \sum_1^n \frac{\partial^2 F}{\partial p_s \partial \dot{q}_s} = \sum \alpha_s \beta_s.$$

Da E und F für alle Werte der Veränderlichen notwendig positiv sein müssen, so müssen alle α und β notwendig positiv oder Null sein, und daher ist jedes Glied der Gleichung (146) positiv oder Null.

Da alle α notwendig positiv oder Null sind, so ist der einzige Weg auf dem $\sum \alpha_s \beta_s$ gleich Null werden kann, der, daß alle β verschwinden, und das wiederum fordert, da F für keinen Wert der Variablen negativ sein kann, daß alle übrigen Koeffizienten in F verschwinden, so daß $F = 0$. Dies beweist die obige Behauptung.

Nicht-konservative Systeme.

84. Gleichung (144) zeigt, daß für ein System, für das F ungleich Null ist, τ beständig wachsen muß; mit anderen Worten, die Punkte, die irgend einen Haufen im Phasenraum bilden,

werden im Verlauf der Bewegung sich allmählich immer enger und enger zusammenballen.

Die Zerstreuungsfunktion F der Gleichung (131) ist ihrer Definition nach gleich der Hälfte des Betrages, der durch Zerstreuung der Energie verlorengegangen ist, daher

$$(147) \quad \frac{dE}{dt} = -2F,$$

ein Resultat, das augenscheinlich auch aus Gleichung (131) und (132) direkt abgeleitet werden kann.

Da F positiv vorausgesetzt wird, drückt diese Gleichung aus, daß die Phasenpunkte, während sie sich im $2n$ -dimensionalen Raume bewegen, beständig von höheren zu niederen Werten von E übergehen. Die Bewegung der Punkte ist also eine solche, bei der τ ständig zunimmt, während E ständig abnimmt; sie besteht in einer Bewegung, bei der eine Verdichtung um die Punkte im Phasenraum stattfindet, in denen E einen gewissen Minimalwert hat; die Punkte sind durch die Bedingung $F = 0$ definiert. Unabhängig davon, wie die Phasenpunkte im Phasenraum losgehen, werden sie nach einer hinreichend großen Zeit alle um diese bestimmten Punkte zusammengedrängt sein.

Dieses Resultat enthält die Lösung des Problems, den schließlichen Endzustand eines dynamischen Systems beliebiger Art zu finden, mit Ausnahme des Spezialfalles, daß vollkommene Erhaltung der Energie eintritt. In diesem Falle ist die Bedingung $F = 0$, welche im allgemeinen die endgültigen Ruheplätze der Phasenpunkte bestimmt, im ganzen Phasenraum erfüllt, und das eben erhaltene Resultat wird nutzlos.

Konservative Systeme.

Der Liouvillesche Satz.

85. Für ein dynamisches System, welches vollständig frei von Energiezerstreuung ist, ist $F = 0$, und Gleichung (144) reduziert sich auf

$$(148) \quad \frac{D\tau}{Dt} = 0.$$

Dieses Resultat, das zuerst von Liouville ausgesprochen worden ist, zeigt, daß die Dichte irgend eines Haufens von Phasenpunkten im Verlauf der Bewegung ungeändert bleibt, wenn die

Bewegung eines dynamischen Systems durch die Hamiltonschen Gleichungen (133) und (134) beherrscht wird. Es besteht also für die Phasenpunkte keine Tendenz, sich in irgend einem bestimmten Bereich oder bestimmten Bereichen des Phasenraumes zusammenzuballen.

Ein spezielles Beispiel dieses allgemeinen Satzes wurde im Detail in § 40 ausgearbeitet.

86. Dieses Resultat zeigt, daß das Problem der Aufsuchung des Endzustandes eines Systems in einer Weise behandelt werden muß, die von der vorangehenden für ein nicht-konservatives System verschieden ist.

Denken wir uns, wir hätten gefunden, daß ein System eine bestimmte Eigenschaft (z. B. maximale Entropie) besitze, nachdem es eine genügend lange Zeit sich selbst überlassen wurde. Dies kann a priori aus einer von zwei möglichen Ursachen erwartet werden: entweder daß die Punkte im Phasenraum dahin streben, sich in den Gebieten des Phasenraumes zusammenzuballen, in denen diese Eigenschaft zutrifft, oder daß die Eigenschaft für den ganzen Raum besteht. Für konservative Systeme schließt der Liouvillesche Satz die erste Möglichkeit aus; die zweite Ursache muß daher die wahre sein. Wir werden also dahin geführt, nach Eigenschaften zu suchen, die für den ganzen Phasenraum erfüllt sind.

Die hiermit zusammenhängenden Probleme müssen jedoch etwas mehr im einzelnen untersucht werden.

Normaleigenschaften und der Normalzustand.

87. Wir wollen unsere Aufmerksamkeit einer bestimmten Eigenschaft P zuwenden, welche so beschaffen ist, daß das in Betracht kommende System diese Eigenschaft in einigen Zuständen, jedoch nicht in allen besitzt.

Da das betrachtete System, wie angenommen wurde, ein konservatives System ist, so wird der Wert von E während der ganzen Bewegung erhalten bleiben: die Phasenpunkte werden sich längs der Flächen $E = \text{const}$ im Phasenraum bewegen. Wir wollen unsere Betrachtung auf den Teil des Phasenraumes beschränken, der Systeme darstellt, deren Energie nahe an einem gegebenen Werte E liegt, sagen wir Systeme, deren Energie zwischen

E und $E + dE$ enthalten ist. Und wir wollen annehmen, daß von diesem Gebiet ein Volumen W_1 Zustände darstellt, in denen das System die Eigenschaft P hat, während ein Volumen W_2 Zustände darstellt, in denen das System die Eigenschaft P nicht hat.

Koordinaten von Lagen und Momenten für das System nach dem Zufall auszusuchen, ist dasselbe, wie einen Punkt nach dem Zufall aus dem ganzen Phasenraum auszuwählen. Koordinaten nach dem Zufall auszuwählen, mit der einzigen Beschränkung, daß die Energie zwischen E und $E + dE$ liegen soll, ist dasselbe, wie einen Punkt nach dem Zufall aus dem Gebiet des Raumes auszuwählen, für den die Energie zwischen E und $E + dE$ liegt. Daraus folgt, daß, wenn ein System, dessen Energie zwischen E und $E + dE$ liegt, Koordinaten besitzt, die ihm nach dem Zufall zugeordnet sind, die Wahrscheinlichkeit dafür, daß es die Eigenschaft P hat, gleich sein wird

$$(149) \quad \frac{W_1}{W_1 + W_2}.$$

Ein davon verschiedenes Problem besteht darin, zu untersuchen, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, daß ein System, das anfangs nach dem Zufall herausgegriffen ist, und nur der Bedingung unterliegt, daß seine Energie zwischen E und $E + dE$ liegt, die Eigenschaft P annimmt, nachdem es eine Zeit t seiner natürlichen Bewegung gefolgt war. Wir wollen annehmen, daß die dünne Schale im Phasenraum, die zwischen den Flächen E und $E + dE$ liegt, mit einer Wolke von Phasenpunkten erfüllt sei, die so nahe aneinanderliegen, daß man sie als eine kontinuierliche Flüssigkeit ansehen kann, und es mögen diese Punkte anfangs so verteilt sein, daß die Dichte dieser Flüssigkeit überall gleich ist. Dann hat jeder dieser Punkte die gleiche Möglichkeit, das anfangs nach dem Zufall herausgegriffene System darzustellen. Diese Wolke von Punkten möge sich eine Zeit t gemäß den Bewegungsgleichungen des Systems bewegen. Dann folgt aus der Erhaltung der Energie, daß die Punkte am Ende der Zeit t noch immer zwischen den Flächen E und $E + dE$ liegen werden, und aus der Gleichung $\frac{D\rho}{Dt} = 0$ folgt, daß die Flüssigkeit nach wie vor eine gleichmäßige Dichte besitzen wird. Die Zahl der Punkte, die nach einer Zeit t Systeme darstellen, welche die Eigenschaft P

besitzen, werden demgemäß einen Bruchteil $\frac{W_1}{W_1 + W_2}$ des Ganzen bilden, und daher mißt derselbe Bruchteil die Wahrscheinlichkeit, daß das System nach der Zeit t die Eigenschaft P besitzt.

Daraus folgt, daß, wenn sich herausstellt, daß ein konservatives System immer die Eigenschaft P besitzt, nachdem eine genügend lange Zeit verstrichen ist, dies nur dadurch zustande kommen kann, daß das Verhältnis W_1/W_2 unendlich groß ist. Die folgenden Definitionen werden sich als zweckmäßig erweisen:

Definitionen. Eine Eigenschaft P , die so beschaffen ist, daß das Verhältnis W_1/W_2 unendlich groß ist, soll eine Normaleigenschaft des Systems genannt werden.

Ein System, das alle Normaleigenschaften besitzt, deren es fähig ist, soll als im Normalzustand befindlich bezeichnet werden.

Solange man sich vorstellt, daß das System nur eine endliche Zahl $2n$ Koordinaten hat, ist es naturgemäß, zu erwarten, daß das irgend einer Eigenschaft P entsprechende Verhältnis W_1/W_2 einen endlichen Wert hat, doch sobald man $2n$ unendlich groß macht, ist es nicht überraschend, daß W_1/W_2 , das im allgemeinen eine Funktion von n sein wird, unendlich oder Null werden kann.

88. Wir sind nun in der Lage, die Frage zu beantworten, was für ein Endzustand in einem konservativen System zu erwarten ist.

Das System wird befähigt sein, gewisse Eigenschaften P_1, P_2, P_3, \dots zu besitzen. Diese Eigenschaften werden sich im allgemeinen mit der Zeit verändern, einige davon sehr langsam, einige schneller, einige mit außerordentlicher Geschwindigkeit. Wir wollen annehmen, daß man erwarten kann, daß sich die Eigenschaft P_1 im allgemeinen in einer mit t_1 vergleichbaren Zeit verändere, die Eigenschaft P_2 in einer mit t_2 vergleichbaren Zeit und so weiter.

Nach einer Zeit t , die sehr groß ist im Vergleich mit allen Größen t_1, t_2, \dots , wird das System genügend Zeit gehabt haben, alle seine Eigenschaften zu ändern. Der Einfluß der Anfangsbedingungen wird in einem gewissen Sinne verschwunden sein; der Phasenpunkt im Phasenraum wird Zeit genug gehabt haben, sich aus den besonderen Bereichen, von denen er ausgegangen sein

kann, und wo keine Normaleigenschaft statthat, wegzubewegen. Wir können daher erwarten, daß das System alle Normaleigenschaften besitzen wird und sich daher im Normalzustand befindet.

89. Eine Verwicklung kann eintreten durch die Möglichkeit, daß das System Eigenschaften hat, die überhaupt nicht einer Änderung fähig sind, oder für die die Veränderungszeit unendlich groß ist.

Wenn zum Beispiel ein System ganz abgeschlossen ist und keinem äußeren Einfluß unterliegt, so muß sein Drehimpuls notwendig stets gleich seinem Anfangswert bleiben. Die Eigenschaft also, daß ein System einen Drehimpuls besitzt, der zwischen bestimmten Grenzen liegt, ist eine solche, die das System im Laufe der Zeit nicht annehmen kann; entweder das System hat diese Eigenschaft schon bei Beginn oder es wird sie niemals besitzen. Eine Untersuchung des Phasenraumes wird zeigen, daß ein Wert des Drehimpulses, nämlich Null, allen Gebieten des Phasenraumes gemeinsam ist, mit Ausnahme gewisser unendlich kleiner Gebiete. — Für diese Eigenschaft, nämlich einen Drehimpuls Null zu besitzen, ist das Verhältnis W_1/W_2 in der in § 87 eingeführten Bezeichnung unendlich. Doch wenn nicht das System gerade mit dem Drehimpuls Null seine Bewegung begonnen hat, wird keine Zeit hinreichend groß sein, um diesen Wert des Drehimpulses zu erreichen. Die Eigenschaft also, einen Drehimpuls Null zu haben, ist zwar eine Normaleigenschaft des Systems, ist jedoch nicht als für den Normalzustand wesentlich anzusehen; sie wird bei der Definition des Normalzustandes nicht benötigt, da sie keine Eigenschaft ist, deren das System fähig wäre.

Wenn andererseits das System imstande ist, seinen Drehimpuls zu ändern, dann muß die Eigenschaft, den Normalwert des Drehimpulses zu besitzen, als eine der Eigenschaften des Normalzustandes angesehen werden. Es sei zum Beispiel das System ein Gas, das in ein festes Gefäß eingeschlossen ist. Mit Ausnahme sehr spezieller Fälle, von der Art, wie sie in § 42 beschrieben wurden, kann das Gas seinen Drehimpuls ändern, und man sieht leicht, daß die Eigenschaft, den Drehimpuls Null zu haben, eine der Normaleigenschaften des Systems ist. Daher müssen wir erwarten, daß im Endzustand des Systems das Gas den Drehimpuls Null hat.

Dann ist das Volumen W_1 des Phasenraumes, in dem die Eigenschaft P statthat, gegeben durch

$$(153) \quad W_1 = \int \int \int \dots \int d\Theta_1, d\Theta_2, \dots, d\Theta_{2n},$$

wo die Integration über das Gebiet erstreckt ist, das durch die Bedingungen

$$(154) \quad E_1 < f_1(\Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_s) < E_1 + dE_1,$$

$$(155) \quad E_2 < f_2(\Theta_{s+1}, \Theta_{s+2}, \dots, \Theta_{s+t}) < E_2 + dE_2 \text{ usw.}$$

definiert ist.

Das Integral W_1 kann in der Form eines Produktes geschrieben werden

$$(156) \quad \left\{ \begin{array}{l} W_1 = \left(\int \int \dots \int d\Theta_1, d\Theta_2, \dots, d\Theta_s \right) \\ \left(\int \int \dots \int d\Theta_{s+1}, d\Theta_{s+2}, \dots, d\Theta_{s+t} \right) (\dots), \end{array} \right.$$

in dem das erste Integral zwischen den durch (154) bestimmten Grenzen zu erstrecken ist, das zweite Integral zwischen den Grenzen (155) usw. Es ist klar, daß das erste Integral in dem Produkt ausschließlich von E_1 und dE_1 abhängen kann, und daher von der Form $F_1(E_1) dE_1$ sein muß. Ähnlich muß das zweite von der Form $F_2(E_2) dE_2$ sein usw. Wir müssen also haben

$$(157) \quad W_1 = F_1(E_1) F_2(E_2) \dots dE_1 dE_2 \dots$$

Es wäre nun möglich, den Versuch zu machen, das Verhältnis W_1/W_2 (vgl. § 87) auszuwerten, doch wird es leichter sein, zunächst das einfachere Problem zu erledigen, nämlich zu berechnen, für welche Werte von E_1, E_2, \dots das Verhältnis W_1/W_2 seinen maximalen Wert hat. Mit anderen Worten, wir werden nach der wahrscheinlichsten Energieverteilung suchen, ohne zunächst zu versuchen, zu beweisen, daß dies eine Normalverteilung ist.

92. Da $W_1 + W_2$ einen für alle Energieverteilungen konstanten Raum darstellt, nämlich den ganzen Raum, für den E zwischen fixen Grenzen E und $E + dE$ liegt, folgt, daß W_1/W_2 ein Maximum sein wird, wenn W_1 ein Maximum ist. Wenn E_1, E_2, \dots zu der besonderen Energieverteilung gehören, die W_1 zu einem Maximum macht, dann wird $\delta \log W_1$ verschwinden, wenn E_1, E_2, \dots kleinen Variationen $\delta E_1, \delta E_2, \dots$ unterworfen werden, vorausgesetzt, daß diese Variationen der Bedingung

$$(158) \quad \delta E_1 + \delta E_2 + \dots = 0$$

unterliegen, die ausdrückt, daß die Gesamtenergie unverändert bleibt. Wir müssen also haben

$$(159) \quad \frac{d \log F_1(E_1)}{d E_1} \delta E_1 + \frac{d \log F_2(E_2)}{d E_2} \delta E_2 + \dots = 0$$

für alle Werte von $\delta E_1, \delta E_2, \dots$, die der Gleichung (158) genügen.

Ersetzen wir δE_1 durch $-\delta E_2 - \delta E_3 - \dots$, so wird aus Gleichung (159)

$$(160) \quad \left\{ \begin{array}{l} \left\{ \frac{d \log F_2(E_2)}{d E_2} - \frac{d \log F_1(E_1)}{d E_1} \right\} \delta E_2 \\ + \left\{ \frac{d \log F_3(E_3)}{d E_3} - \frac{d \log F_1(E_1)}{d E_1} \right\} \delta E_3 + \dots = 0, \end{array} \right.$$

und da dies nun für alle Werte von $\delta E_2, \delta E_3, \dots$ richtig sein muß, so muß gelten

$$(161) \quad \frac{d \log F_1(E_1)}{d E_1} = \frac{d \log F_2(E_2)}{d E_2} = \dots$$

Die Lösung dieser Gleichungen, zusammen mit

$$(162) \quad E = E_1 + E_2 + \dots,$$

gibt die wahrscheinlichste Energieverteilung für ein System von gegebener Gesamtenergie E .

Für den Augenblick wollen wir nicht versuchen, zu zeigen, daß diese Energieverteilung einen Normalzustand darstellt; wir wollen dies provisorisch annehmen und es erst später für die Spezialfälle, bei denen es von Bedeutung ist, beweisen.

Thermodynamik, Entropie und Temperatur.

93. Wir wollen setzen

$$(163) \quad P = \log [F_1(E_1) \cdot F_2(E_2) \dots].$$

Nehmen wir an, daß eine Quantität dQ von Energie dem System von außen zugeführt wird. Da wir zugrunde gelegt haben, daß das System konservativ ist, so muß dies bewirken, daß die Gesamtenergie des Systems von E auf $E + dE$ anwächst, wo $dE = dQ$, und es kann angenommen werden, daß dies so vor sich geht, daß E_1, E_2, \dots auf $E_1 + dE_1, E_2 + dE_2 \dots$ anwachsen, wo

$$(164) \quad dE_1 + dE_2 + \dots = dQ.$$

Wir wollen annehmen, daß vor und nach, aber auch während der Wärmezuführung die Energieverteilung immer die wahrscheinlichste ist, so daß die Gleichungen (161) in jedem Augenblick richtig sind.

Die dadurch an P bewirkte Änderung ist nach Gleichung (163) gegeben durch

$$(165) \quad dP = \frac{d \log F_1(E_1)}{dE_1} dE_1 + \frac{d \log F_2(E_2)}{dE_2} dE_2 + \dots$$

Nach Gleichung (161) haben die Koeffizienten von dE_1, dE_2, \dots in dieser Gleichung alle denselben Wert. Nennen wir diesen k , so wird

$$(166) \quad dP = k(dE_1 + dE_2 + \dots) = kdQ.$$

Dies zeigt, daß kdQ ein vollständiges Differential ist, oder, mit anderen Worten, daß k ein integrierender Faktor des Differentials dQ ist.

94. Aus der allgemeinen Thermodynamik ist ein anderer integrierender Faktor des Differentials dQ bekannt, nämlich $1/T$, wo T die in der thermodynamischen Skala gemessene Temperatur ist. Wenn Φ die Entropie ist, so wissen wir, daß

$$(167) \quad d\Phi = \frac{dQ}{T},$$

wodurch der zweite Hauptsatz der Thermodynamik sich am einfachsten ausdrückt.

Der Umstand, daß sowohl k als auch $1/T$ sich als integrierende Faktoren des Differentials dQ erweisen, rechtfertigt es sicherlich nicht, k mit $1/T$ zu identifizieren. Es setzt uns aber trotzdem in den Stand, eine einfache Beziehung zwischen ihnen aufzustellen.

95. Die Energie E des Systems wird im allgemeinen von einer Anzahl von Veränderlichen ξ, η, ζ, \dots abhängen, die den physikalischen Zustand des Systems oder seiner einzelnen Teile bestimmen. Es muß daher der Wärmezuwachs dQ , der hinzugefügt werden muß, um eine bestimmte Änderung hervorzurufen, von der Form sein

$$(168) \quad dQ = Ld\xi + Md\eta + Nd\zeta + \dots$$

[vgl. für ein bestimmtes Beispiel Gleichung (446)] und wir werden haben

$$(169) \quad dP = kLd\xi + kMd\eta + kNd\xi + \dots$$

Daraus folgt

$$(170) \quad kL = \frac{\partial P}{\partial \xi}, \quad kM = \frac{\partial P}{\partial \eta}, \quad \dots$$

Ähnlich erhalten wir aus Gleichung (167)

$$(171) \quad \frac{L}{T} = \frac{\partial \Phi}{\partial \xi}, \quad \frac{M}{T} = \frac{\partial \Phi}{\partial \eta}, \quad \dots$$

Daraus folgt, daß

$$(172) \quad \frac{\frac{\partial P}{\partial \xi}}{\frac{\partial \Phi}{\partial \xi}} = \frac{\frac{\partial P}{\partial \eta}}{\frac{\partial \Phi}{\partial \eta}} = \frac{\frac{\partial P}{\partial \xi}}{\frac{\partial \Phi}{\partial \xi}} = \dots,$$

worin der Wert jedes Bruches gleich kT ist. Daraus folgt, daß eine Funktionalbeziehung zwischen P und Φ bestehen muß, sagen wir $P = f(\Phi)$. Setzen wir diesen Wert von P in Gleichung (172) ein, so verwandelt sich diese Gleichung in

$$(173) \quad k = \frac{1}{T} f'(\Phi),$$

wo $f'(\Phi)$ gesetzt ist für $\frac{\partial f(\Phi)}{\partial \Phi}$, worin sich die Beziehung zwischen den beiden integrierenden Faktoren k und $1/T$ ausdrückt.

96. Die Größe k ist doch nun aber der Wert eines jeden der Brüche in Gleichung (161), $\frac{d \log F_1(E_1)}{d E_1}$ usw. Gleichung (173)

gibt also den Wert von E_1 , ausgedrückt durch $\frac{1}{T} f'(\Phi)$, und so auch für E_2, E_3, \dots . Der Wert von E_1 wird selbstverständlich durch eine Änderung der Temperatur geändert werden, doch er würde nicht berührt werden durch eine Änderung, bei der die Temperatur T konstant bliebe, während die Entropie sich in einigen Teilen des Systems, die die Energie E_1 nicht berühren, veränderte. E_1 kann also durch Änderungen von Φ nicht geändert werden, und daher kann das durch Gleichung (173) gegebene k nicht verändert werden durch Änderungen von Φ . Daraus folgt, daß $f'(\Phi)$ eine Konstante sein muß.

Bezeichnen wir diese Konstante mit $1/R$, dann ist $k = 1/RT$.

97. Die Gleichungen (161) werden nun lauten

$$(174) \quad \frac{d \log F_1(E_1)}{d E_1} = \frac{d \log F_2(E_2)}{d E_2} = \dots = \frac{1}{R T},$$

während aus der Beziehung $P = f(\Phi)$ wird

$$(175) \quad P = \frac{1}{R} \Phi + \text{const.}$$

Die Entropie ist also gegeben durch

$$(176) \quad \Phi = R P + \text{const}$$

oder, wenn wir die Gleichungen (163) und (157) vergleichen,

$$(177) \quad \Phi = R \log W_1 + \text{const.}$$

98. Dieses letzte Resultat wirft ein helles Licht darauf, was die Untersuchung in den letzten Abschnitten bezweckt. Es zeigt, daß diejenige Verteilung der Energie, welche am leichtesten eintritt, d. h. für die W_1 ein Maximum ist, gerade die ist, welche die Entropie zu einem Maximum macht. Wenn wir es als ein allgemeines physikalisches Prinzip annehmen wollen, daß jedes System zu einem Endzustand strebt, bei dem die Entropie ein Maximum ist, dann muß dies der Zustand sein, für den W_1 ein Maximum ist, und der daher durch Gleichung (174) gegeben ist. Ist diese Annahme gemacht, so folgt sogleich, daß die Konfiguration, für die W_1 ein Maximum ist, auch eine solche ist, bei der W_1/W_2 unendlich ist, und daher der in § 87 definierte Normalzustand. Doch diese Annahme müssen wir gar nicht machen, da man, wie wir sehen werden (§ 103), einen direkten Beweis in allen Fällen, die von physikalischer Wichtigkeit sind, geben kann.

Die Gleichverteilung der Energie.

99. Die Gleichungen (174) liefern E_1, E_2, \dots vollständig ausgedrückt durch die Temperatur, doch können sie nur in den besonderen Fällen gelöst werden, in denen die Funktionen $F_1(E_1)$ usw. ausgewertet werden können, und von diesen ist der einzige Fall, der von einigem physikalischem Interesse ist, der, bei dem E_1 eine homogene quadratische Funktion der darin enthaltenen Koordinaten ist. Dies schließt die Fälle, daß E_1 die kinetische Energie, oder die potentielle Energie bei kleinen Verschiebungen aus einer Ruhelage, oder die Energie irgend einer Type von regelmäßigen Schwingungen ist, ein.

100. Es sei die Anzahl der in E_1 eingehenden Koordinaten, wie in § 91 s , und E_1 sei gegeben durch

$$(178) \quad E_1 = f_1(\Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_s) = c_{11} \Theta_1^2 + c_{22} \Theta_2^2 + \dots + 2c_{12} \Theta_1 \Theta_2 + \dots$$

Dann ist $F_1(E_1) dE_1$ laut Definition der Wert des Integrals

$$(179) \quad \int \int \dots \int d\Theta_1 d\Theta_2 \dots d\Theta_s,$$

erstreckt über alle Werte von $\Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_s$, für die $f_1(\Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_s)$ zwischen E_1 und $E_1 + dE_1$ liegt.

Durch eine lineare Transformation der alten Koordinaten kann man neue Koordinaten $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_s$ erhalten, die die Eigenschaft haben, daß der Wert von E_1 in diesen Koordinaten gleich ist

$$(180) \quad E_1 = \alpha(\Phi_1^2 + \Phi_2^2 + \dots + \Phi_s^2)$$

und wenn μ der Modul dieser Transformation ist, nämlich

$$\frac{\partial(\Theta_1, \Theta_2, \dots, \Theta_s)}{\partial(\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_s)},$$

so ist der Wert des Integrals (179)

$$(181) \quad \mu \int \int \dots \int d\Phi_1, d\Phi_2, \dots, d\Phi_s.$$

Der Wert dieses Integrals, erstreckt über alle Werte der Variablen, für die $\alpha(\Phi_1^2 + \Phi_2^2 + \dots + \Phi_s^2)$ kleiner als E_1 ist, ist gleich dem μ -fachen Volumen einer Kugel vom Radius $\sqrt{\left(\frac{E_1}{\alpha}\right)}$ in einem Raum von s Dimensionen. Er ist daher

$$(182) \quad \mu \frac{\pi^{1/2 s}}{\Gamma(1/2 s + 1)} \left(\frac{E_1}{\alpha}\right)^{1/2 s}.$$

Durch Differentiation nach E_1 erhält man den Wert des Integrals, für alle Werte von $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_s$, für die $\alpha(\Phi_1^2 + \Phi_2^2 + \Phi_s^2)$ zwischen E_1 und $E_1 + dE_1$ liegt:

$$(183) \quad \mu \frac{\pi^{1/2 s}}{\Gamma(1/2 s)} \alpha^{-1/2 s} E_1^{1/2 s - 1} dE_1$$

und dies ist gerade die Größe, welche wir $F_1(E_1) dE_1$ genannt haben. Wir haben also als gesuchten Wert von $F_1(E_1)$

$$(184) \quad F_1(E_1) = \mu \frac{\pi^{1/2 s}}{\Gamma(1/2 s)} \alpha^{-1/2 s} E_1^{1/2 s - 1}.$$

Die wahrscheinlichste Energieverteilung wird durch die Gleichungen (174) dargestellt, so daß bei dieser wahrscheinlichsten Verteilung E_1 gegeben ist durch

$$(185) \quad \frac{d \log F_1(E_1)}{d E_1} = \frac{1}{R T},$$

was sofort mit Benutzung des eben gefundenen Wertes von $F_1(E_1)$ zu

$$E_1 = (\frac{1}{2}s - 1) R T$$

führt.

Da wir bereits angenommen haben, daß s eine sehr große Zahl ist, kann die Differenz zwischen $\frac{1}{2}s - 1$ und $\frac{1}{2}s$ vernachlässigt werden. Ebenso kann für alle Bestandteile der Energie, sagen wir E_2, E_3, \dots , für welche die Energie eine quadratische Funktion ist, der wahrscheinlichste Wert der Energie in derselben Weise berechnet werden, und wir finden so, daß die wahrscheinlichste Energieverteilung bezüglich der Teile der Energie, für welche die Energiefunktion quadratisch ist, gegeben ist durch die Gleichungen

$$(186) \quad E_1 = \frac{1}{2}s R T, \quad E_2 = \frac{1}{2}t R T \text{ usw.},$$

wo s, t, \dots die Zahl der Koordinaten bedeutet, die in die quadratischen Funktionen E_1, E_2, \dots eingehen.

101. Es ist nunmehr möglich, zu zeigen, daß, soweit es wenigstens diese Teile der Energie betrifft, die durch die Gleichungen (186) ausgedrückte Energieverteilung nicht nur die wahrscheinlichste Verteilung ist, sondern auch eine Normalverteilung im Sinne des § 87 darstellt; das heißt nichts anderes, als daß diese Verteilung unendlich wahrscheinlicher ist als irgend eine andere.

102. E_1, E_2, \dots bezeichne die wahrscheinlichste Energieverteilung, entsprechend den Gleichungen (186) und $E_1 + \varepsilon_1, E_2 + \varepsilon_2, \dots$ bezeichne irgend eine andere Energieverteilung, die derselben Gesamtenergie entspricht. Dann müssen wir haben

$$(187) \quad \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots = 0.$$

Aus den Gleichungen (157) und (163) ist zu sehen, daß der allgemeine Wert von W_1 gleich ist

$$(188) \quad W_1 = e^P d E_1 d E_2 \dots,$$

während der Gesamtwert von $W_1 + W_2$ gleich ist

$$(189) \quad W_1 + W_2 = \int \int \dots e^P d \varepsilon_1 d \varepsilon_2 \dots$$

Für die Energieverteilung $E_1 + \varepsilon_1, E_2 + \varepsilon_2, \dots$ ist

$$\begin{aligned} P &= \sum \log F_1(E_1 + \varepsilon_1) \\ &= \sum \log \left(1 + \frac{\varepsilon_1}{\frac{1}{2}sRT} \right)^{1/2s} + P_0, \end{aligned}$$

wo P_0 eine Summe von konstanten Gliedern ist, die $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ nicht enthalten und gleichzeitig gleich dem Werte von P für die Energieverteilung E_1, E_2, \dots . Entwickeln wir den Logarithmus, so erhalten wir

$$P - P_0 = \sum \frac{\varepsilon_1}{RT} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_1}{\frac{1}{2}sRT} + \frac{1}{3} \left(\frac{\varepsilon_1}{\frac{1}{2}sRT} \right)^2 - \dots \right\}$$

und wegen der Beziehung (187) verschwindet das erste Glied dieser Summe und es bleibt übrig

$$(190) \quad P - P_0 = - \sum \frac{\varepsilon_1^2}{s(RT)^2} + \frac{1}{3} \sum \frac{\varepsilon_1^3}{s^2(RT)^3} - \dots$$

Wir haben bereits gesehen, daß der einzige stationäre Wert von P durch $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \dots = 0$ dargestellt wird. Dies macht $P = P_0$, und eine Betrachtung der Glieder auf der rechten Seite der Gleichung (190) zeigt, daß dieser Wert ein wahres Maximum ist. Daraus folgt, daß die rechte Seite der Gleichung (190) für alle Werte der ε negativ ist.

Wenn wir von dem Wert $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \dots = 0$ ausgehen, ist es klar, daß $P - P_0$ endlich wird, wenn ε_1 mit $\sqrt{s} \cdot RT$ vergleichbar wird, ε_2 mit $\sqrt{t} \cdot RT$ usw. Für solche Werte von $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ ist der erste Term von (190) unvergleichlich größer als einer der folgenden Terme, und der Wert von $P - P_0$ reduziert sich auf

$$(191) \quad P - P_0 = - \sum \frac{\varepsilon_1^2}{s(RT)^2}.$$

Für Werte der $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$, die größer sind als diese, wird $P - P_0$ gleich $-\infty$, so daß e^{-P} verschwindet im Vergleich mit e^{-P_0} .

Daraus folgt, daß der ganze Betrag des Integrals (189) von einem kleinen Wertebereich der Variablen dicht um die Werte $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \dots = 0$ herrührt, d. h. den durch die Gleichungen (186) gegebenen Werten. Das Integral (189) reduziert sich also auf das Glied auf der rechten Seite von Gleichung (188), wobei der kleine Bereich dE_1 vergleichbar ist mit $\sqrt{s} \cdot RT$, der kleine Bereich dE_2 vergleichbar mit $\sqrt{t} \cdot RT$ usw. Diese kleinen Bereiche sind wirklich klein im Vergleich mit den ganzen Werten von

E_1, E_2, \dots ; also ist dE_1 vergleichbar mit E_1/\sqrt{s} , dE_2 mit E_2/\sqrt{t} usw.

Mit solchen Werten für die kleinen Bereiche dE_1, dE_2 wird der Wert von $W_1 + W_2$, gemäß Gleichung (189), identisch mit dem Wert von W_1 nach Gleichung (188). Also ist W_1/W_2 unendlich, woraus hervorgeht, daß die jetzt betrachtete Energieverteilung eine Normaleigenschaft des Systems ist.

Wir haben mithin gezeigt, daß diejenigen Teile eines Systems, sagen wir E_1, E_2, \dots , in denen die Energie von quadratischem Typus ist, notwendig zu der durch die Gleichungen (186) bestimmten Energieverteilung streben. Diese Gleichungen drücken den Satz von der Gleichverteilung der Energie aus:

Die für irgend einen Teil der Gesamtenergie, der sich als eine Summe von Quadraten ausdrücken läßt, zu erwartende Energie beträgt $1/2 RT$ für jedes quadratische Glied in diesem Teil der Energie.

103. Der Beweis dafür, daß die übrigbleibenden Teile des Systems, in denen, wenn sie vorhanden sein sollten, die Energie nicht von diesem Typus ist, notwendig zu der durch die Gleichung (174) gegebenen Energieverteilung streben, ist schwieriger. An Stelle von Gleichung (191) haben wir

$$P - P_0 = \sum 1/2 \varepsilon_1^2 \frac{\partial^2 \log F_1(E_1)}{\partial E_1^2}$$

und das Vorzeichen der Glieder auf der rechten Seite muß notwendig unbestimmt bleiben, solange die Form der Energiefunktion unbestimmt bleibt. Dennoch ist es klar, daß die Anordnung der Orte $E_1 = \text{const}$, $E_2 = \text{const}$ usw. im Phasenraume in jedem Falle von derselben allgemeinen Art sein muß, wie in dem eben betrachteten einfachen Fall, woraus wir folgern können, daß $P - P_0$ in dem allgemeineren Fall ebenfalls das negative Vorzeichen haben muß. Daraus folgt wiederum, daß W_1/W_2 unendlich sein muß, so daß man sieht, daß die durch die Gleichungen (174) ausgedrückte wahrscheinlichste Energieverteilung eine Normaleigenschaft des Systems ist.

Demnach sehen wir, daß jedes System zu einem Endzustand übergehen muß, bei dem W_1 und also auch die Entropie ein Maximum ist. Auf diese Weise erhalten wir einen analytischen

Beweis des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, von dem wir nun sagen können, daß er eine mathematische und nicht nur eine rein empirische Grundlage hat.

Das Gesetz der Verteilung der Koordinaten.

104. Es wird nicht nur eine Normalverteilung der Energie geben, sondern auch einen normalen Weg, den die einzelnen Koordinaten einschlagen werden, um sich so anzuordnen, daß sie diese besondere Energie ergeben. Dies haben wir schon im 3. Kapitel gefunden, für den Spezialfall eines Gases, das aus Molekülen zusammengesetzt ist, die sich wie elastische, harte Kugeln verhalten. Eine ähnliche Methode kann bei dem allgemeineren Problem angewandt werden.

Wir wollen annehmen, daß das betrachtete dynamische System aus N gleichen Einheiten bestehe, die wir uns, um uns etwas Bestimmtes vorzustellen, als Moleküle denken können; jede Einheit besitze p Freiheitsgrade und daher ist ihr Zustand durch $2p$ Größen $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_{2p}$ bestimmt, nämlich die Lagekoordinaten und die entsprechenden Momente wie in § 78.

Denken wir uns einen Phasenraum mit $2n$ Dimensionen konstruiert, der

$$\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_{2p}$$

als rechtwinklige Koordinaten hat. Dann kann der Zustand irgend eines Moleküls des Systems durch einen einzelnen Punkt in diesem Raum dargestellt werden, den Punkt nämlich, dessen Koordinaten gleich sind den Koordinaten $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_{2p}$, die den Zustand des Moleküls (d. h. Geschwindigkeits- und Lagekoordinaten) bestimmen. Der Zustand aller Moleküle kann durch eine Gesamtheit von Punkten in diesem Raume dargestellt werden, und zwar durch einen Punkt für jedes Molekül. Das vorliegende Problem besteht darin, das Gesetz zu finden, nach dem diese Punkte im Raume verteilt sind.

Möge τ die Punktdichte in diesem Raume bedeuten — die Größe, die wir finden wollen, so daß

$$(192) \quad \tau d\Phi_1 d\Phi_2 \dots d\Phi_{2p}$$

die Zahl derjenigen Punkte (oder Moleküle) bedeutet, bei denen Φ_1 zwischen Φ_1 und $\Phi_1 + d\Phi_1$ liegt, Φ_2 zwischen Φ_2 und $\Phi_2 + d\Phi_2$ usw. τ ist daher eine Funktion von $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_{2p}$.

105. Indem wir dem in den § 43, 50 angewendeten Verfahren folgen, teilen wir den ganzen Raum in n kleine rechtwinklige Volumenelemente, jedes von der gleichen Größe ω und bezeichnen sie mit den Zahlen 1, 2, 3, ... Wir richten unsere Aufmerksamkeit auf eine spezielle Verteilung der Punkte, derart, daß die Zahl der Punkte in den Elementen 1, 2, 3, ... beziehungsweise gleich a_1, a_2, a_3, \dots ist. Jede Punkteverteilung, welche diese speziellen Zahlen a_1, a_2, a_3, \dots liefert, wollen wir eine Verteilung der Klasse A nennen. Ähnlich soll eine Verteilung von Punkten, die eine andere Gruppe von Zahlen b_1, b_2, b_3, \dots liefert, eine Verteilung der Klasse B genannt werden usw.

Jeder Punkt in dem ursprünglichen Phasenraum des § 80 wird einer vollständigen Verteilung von Punkten in dem jetzt betrachteten Raum entsprechen. Einigen dieser ursprünglichen Punkte werden die Verteilungen der Klasse A entsprechen, anderen wieder die Verteilungen der Klasse B usw. Wir gehen nun dazu über, das Volumen, sagen wir W_A , des ursprünglichen Phasenraumes auszuwerten, derart, daß die Punkte in ihm Systeme darstellen, für welche die Verteilung der Koordinaten der Klasse A angehört.

Man sieht sofort, daß dieses Volumen gegeben ist durch

$$(193) \quad W_A = \frac{N!}{a_1! a_2! a_3! \dots} \omega^N \iiint \dots d\chi_1 d\chi_2 d\chi_3 \dots$$

In diesem Ausdruck stellt der erste Faktor, wie bereits in § 43, die Zahl der Wege dar, auf denen es möglich ist, die N Punkte, die die N verschiedenen Moleküle darstellen, auf die n verschiedenen Elemente zu verteilen, mit der Bedingung, daß die Endanordnung vom Typus A ist. Der übrigbleibende Faktor, sagen wir λ , der durch

$$(194) \quad \lambda = \omega^N \iiint \dots d\chi_1 d\chi_2 d\chi_3 \dots,$$

dargestellt wird, stellt das Volumen des Phasenraumes dar, das jeder dieser Anordnungen entspricht, wobei die $\chi_1, \chi_2, \chi_3, \dots$ die Koordinaten anderer Teile des Systems sind, als die betrachteten N Moleküle. Wenn wir schreiben

$$(195) \quad \Theta_A = \frac{N!}{a_1! a_2! a_3! \dots}$$

und eine analoge Bezeichnung für ein System der Klasse B gebrauchen usw., dann sind die Volumina W_A, W_B, \dots gegeben durch

$$(196) \quad W_A = \lambda \Theta_A, \quad W_B = \lambda \Theta_B, \dots$$

Benutzen wir die Stirlingsche Formel, wie in § 44, so finden wir

$$(197) \log \Theta_A = (N + 1/2) \log N - 1/2 (n-1) \log 2\pi - \sum_{s=1}^n (a_s + 1/2) \log a_s$$

und wenn wir wie in Gleichung (72) setzen

$$(198) \quad K_a = \frac{1}{N} \sum_{s=1}^n (a_s + 1/2) \log \frac{n a_s}{N},$$

so gibt dies als Wert von Θ_A [vgl. Gleichung (73)]

$$(199) \quad \Theta_A = n^{N+1/2n} (2\pi N)^{-1/2(n-1)} e^{-NK_a}.$$

Da $W_A = \lambda \Theta_A$, so ist es klar, daß W_A proportional zu e^{-NK_a} ist.

Die wahrscheinlichste Verteilung der Energie ist augenscheinlich die, bei der W_A ein Maximum ist, und daher K ein Minimum für verschiedene Werte von a_1, a_2, \dots

Wie in § 45 finden wir für die Variation von K

$$(200) \quad \delta K = \frac{1}{N} \sum_{s=1}^n \left\{ \log \frac{n a_s}{N} + 1 + \frac{1}{2 a_s} \right\} \delta a_s.$$

Die Variationen $\delta a_1, \delta a_2, \dots$ sind nicht unabhängig. Sie sind notwendig durch zwei Beziehungen verknüpft und in manchen Fällen auch durch mehr. Von den zwei Beziehungen, die gewiß sind, drückt die erste aus, daß die gesamte Molekülnzahl gleich der vorgeschriebenen Zahl N ist; sie drückt sich daher durch die Beziehung

$$(201) \quad \sum_{s=1}^n \delta a_s = 0$$

aus, die man durch Variation der Gleichung

$$(202) \quad \sum_{s=1}^n a_s = N$$

erhält.

Die zweite Beziehung drückt aus, daß die Gesamtenergie der N Moleküle gleich dem zugeteilten Betrag E_1 ist. Möge ε_1 die Energie bedeuten, die mit einem Molekül verbunden ist, das durch einen Punkt in der Zelle 1 dargestellt wird, so daß ε_1 eine Funktion von $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_{2p}$ der Koordinaten der ersten Zelle ist. Möge ferner ε_2 die Energie bedeuten, die mit einem Molekül verbunden ist, das durch einen Punkt in der Zelle 2 dargestellt wird usw. Dann wird die Gesamtenergie der N Moleküle, wenn

die Verteilung der Koordinaten der Klasse A angehört, jedenfalls gleich sein $a_1 \varepsilon_1 + a_2 \varepsilon_2 + \dots$, so daß wir haben müssen

$$(203) \quad \sum_{s=1}^n \varepsilon_s a_s = E_1,$$

und durch Variation davon erhalten wir die Beziehung

$$(204) \quad \sum_{s=1}^n \varepsilon_s \delta a_s = 0.$$

Sind noch andere Beziehungen da, so werden sie im allgemeinen von Gleichungen desselben Typus abgeleitet, die ausdrücken, daß die Gesamtmenge einer Größe μ , summiert über alle Moleküle, einen vorgeschriebenen Wert haben wird. Die endliche Gleichung wird die Form haben

$$(205) \quad \sum_{s=1}^n \mu_s a_s = M$$

und die entsprechende Beziehung zwischen den Größen $\delta a_1, \delta a_2 \dots$ wird sein

$$(206) \quad \sum_{s=1}^n \mu_s \delta a_s = 0.$$

In manchen Problemen wird es sechs Gleichungen dieser Art geben, wobei die verschiedenen μ die drei Komponenten des linearen Impulses und die drei Komponenten des Drehimpulses darstellen. Wir können uns indessen damit begnügen, eine Beziehung als typische aus allen herauszugreifen, und zwar die, welche durch die eben niedergeschriebenen Gleichungen bestimmt ist.

Einem bekannten Vorgang folgend, multiplizieren wir nun die Gleichungen (201), (204), (206) mit unbestimmten Faktoren p, q, r und addieren die entsprechenden Glieder dieser Gleichungen zu Gleichung (200). Wir erhalten

$$\delta K = \sum_{s=1}^n \left\{ 1 + \frac{1}{2a_s} + \log \frac{na_s}{N} + p + q\varepsilon_s + r\mu_s \right\} \delta a_s$$

und das Maximum von K ist jetzt gegeben durch die Gleichung

$$1 + \frac{1}{2a_s} + \log \frac{na_s}{N} + p + q\varepsilon_s + r\mu_s = 0 \quad (s = 1, 2, \dots, n).$$

Da zugrunde gelegt ist, daß a_1, a_2, \dots alle große Zahlen sind, so kann das Glied $\frac{1}{2a_s}$ vernachlässigt werden, und wir erhalten

$$(207) \quad \frac{na_s}{N} = e^{-(1+p)} e^{-(q\varepsilon_s + r\mu_s)}.$$

Ist τ die in Gleichung (192) definierte Größe, so wird der Wert von $\alpha_s!$ gleich $\tau \omega$ sein, wo τ sich auf die s -te Zelle bezieht. Aus Gleichung (207) wird

$$\tau = \frac{N}{n \omega} e^{-(1+p)} e^{-(q\varepsilon + r\mu)},$$

und da Gleichung (207) für jede Zelle richtig war, so wird diese Gleichung für alle Werte $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_{2p}$ gelten. Verändern wir die Konstanten, so kann diese Gleichung geschrieben werden

$$(208) \quad \tau = C e^{-2h\varepsilon} e^{-(r_1\mu_1 + r_2\mu_2 + \dots)},$$

in der die eine typische Größe μ nunmehr durch die Reihe der wirklichen Größen μ_1, μ_2, \dots ersetzt ist. Benützen wir diesen Wert von τ , so sieht man, daß das Gesetz der Verteilung der Koordinaten [vgl. den Ausdruck (192)] gegeben ist durch

$$(209) \quad C e^{-2h\varepsilon} e^{-(r_1\mu_1 + r_2\mu_2 + \dots)} d\Phi_1 d\Phi_2 \dots d\Phi_{2p}.$$

In dem Spezialfall, in dem außer der Energie keine konstanten Größen vorhanden sind, reduziert sich das auf

$$(210) \quad C e^{-2h\varepsilon} d\Phi_1 d\Phi_2 \dots d\Phi_{2p}.$$

106. Nehmen wir an, daß gewisse Koordinaten, sagen wir $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_s$, in die Energie ε allein mit ihren Quadraten eingehen, so daß der Wert von ε von der Form

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \beta_1 \Phi_1^2 + \frac{1}{2} \beta_2 \Phi_2^2 + \dots + \frac{1}{2} \beta_s \Phi_s^2 + \Phi$$

ist, wo Φ , die $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_s$ nicht enthält, sondern bloß $\Phi_{s+1}, \Phi_{s+2}, \dots, \Phi_{2p}$. Dann kann das Verteilungsgesetz geschrieben werden in der Form

$$C (e^{-h\beta_1 \Phi_1^2} d\Phi_1) (e^{-h\beta_2 \Phi_2^2} d\Phi_2) \dots (e^{-h\beta_s \Phi_s^2} d\Phi_s) e^{-2h\Phi} d\Phi_{s+1} \dots d\Phi_{2p}.$$

Dies zeigt, daß es keine Verknüpfung zwischen den Verteilungen der $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_s$ gibt. Das Verteilungsgesetz für irgend eine einzelne Koordinate, sagen wir Φ , lautet

$$(211) \quad \int \frac{\sqrt{h\beta_1}}{\pi} e^{-h\beta_1 \Phi^2} d\Phi,$$

wo die Konstante gemäß der Bedingung bestimmt ist, daß das Integral von $\Phi = -\infty$ bis $\Phi = +\infty$ gleich Eins sein soll.

Der Mittelwert des Beitrages von Φ_1 zu der Energie ist

$$\overline{\frac{1}{2} \beta_1 \Phi_1^2} = \frac{\int_0^\infty \frac{1}{2} \beta_1 \Phi_1^2 e^{-h \beta_1 \Phi_1^2} d\Phi_1}{\int_0^\infty e^{-h \beta_1 \Phi_1^2} d\Phi_1} = \frac{1}{4h}$$

und ähnlich für die anderen Koordinaten. Der Mittelwert von

$$\frac{1}{2} \beta_1 \Phi_1^2 + \frac{1}{2} \beta_2 \Phi_2^2 + \dots + \frac{1}{2} \beta_s \Phi_s^2$$

ist dementsprechend gleich $\frac{s}{4h}$, und da wir gesehen haben, daß dies auch gleich ist [vgl. Gleichung (186)] $\frac{1}{2} s R T$, so muß

$$2 h R T = 1$$

sein, wodurch sich die Konstante h durch die Temperatur ausdrückt.

Von den Koordinaten $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_s$, die in die Energie bloß mit ihren Quadraten eingehen, können wir immer drei als die Geschwindigkeiten u, v, w annehmen. Die in diesem Abschnitt erhaltenen Resultate können demgemäß durch die Gleichungen

$$(212) \quad \begin{cases} \frac{1}{2} \overline{m u^2} = \frac{1}{2} \overline{m v^2} = \frac{1}{2} \overline{m w^2} = \frac{1}{2} \beta_1 \overline{\Phi_1^2} \\ \qquad \qquad \qquad = \frac{1}{2} \beta_2 \overline{\Phi_2^2} = \dots = \frac{1}{4h} = \frac{1}{2} R T \end{cases}$$

ausgedrückt werden, die den Gleichverteilungssatz in einer neuen Form aussprechen.

Beispiele von Verteilungen der Koordinaten.

Ein Gas mit unendlich kleinen, harten, kugelförmigen Molekülen.

107. Als erstes Beispiel für den Gebrauch der eben abgeleiteten Formeln können wir diese auf den Fall eines Gases anwenden, wie wir es bereits im 2. Kapitel betrachtet haben, wo die Moleküle unendlich kleine, harte Kugeln sind, und die äußeren physikalischen Bedingungen in jedem Punkte des Raumes, der von dem Gas eingenommen wird, dieselben sind. Solche Moleküle haben nur drei Freiheitsgrade, die das Vermögen, sich im Raume zu bewegen, darstellen, so daß die $2p$ Koordinaten $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_{2p}$ sich auf die sechs Koordinaten u, v, w, x, y, z reduzieren. Die Zahl der Moleküle, die in irgend einem Augenblick in Berührung stehen, wird unendlich klein sein, so daß die potentielle Energie des Gases, die von den elastischen Kräften bei

den Zusammenstößen herrührt, stets unendlich klein sein wird und so im Vergleich mit der kinetischen Energie vernachlässigt werden kann. Die Gesamtenergie des Gases kann dementsprechend angenommen werden in der Form

$$(213) \quad E = \frac{1}{2} m \sum (u^2 + v^2 + w^2),$$

so daß ε in Formel (209) gleich $\frac{1}{2} m (u^2 + v^2 + w^2)$ gesetzt werden kann. Wir können ferner μ_1, μ_2, μ_3 den drei Komponenten des linearen Impulses mu, mv, mw gleichsetzen und μ_4, μ_5, μ_6 den drei Komponenten des Drehimpulses

$$\mu_4 = m(yw - zv) \dots \text{ usw.}$$

Wir finden also, daß das Verteilungsgesetz lautet

$$(214) \quad \left\{ \begin{array}{l} C e^{-h m (u^2 + v^2 + w^2)} e^{-m (r_1 u + r_2 v + r_3 w) + r_4 (yw - zv)} \\ du dv dw dx dy dz. \end{array} \right.$$

Die bis jetzt unbestimmten Größen $C, h, r_1, r_2, r_3, r_4, r_5, r_6$ können aus der Kenntnis der Gesamtzahl der Moleküle, der Gesamtenergie und der gesamten Momente nach der von uns bereits in § 26 benutzten Methode berechnet werden.

108. Keine Massenrotation. In dem gebräuchlichsten Falle, in dem das Gas als ganzes keine Rotationsbewegung hat, muß jede der drei Komponenten des Drehimpulses des ganzen Gases verschwinden, und dies führt, wie man leicht sieht, zu den Bedingungen $r_4 = r_5 = r_6 = 0$. Man sieht, daß das Verteilungsgesetz nun lautet

$$(215) \quad C e^{-h m (u^2 + v^2 + w^2)} e^{-m (r_1 u + r_2 v + r_3 w)} du dv dw dx dy dz.$$

Dies kann auch ausgedrückt werden in der Form

$$(216) \quad D e^{-h m [(u-u_0)^2 + (v-v_0)^2 + (w-w_0)^2]} du dv dw dx dy dz,$$

worin D, u_0, v_0, w_0 neue Konstanten sind, und man findet leicht, daß die Komponenten des Gesamtmomentes der N Moleküle $Nm u_0, Nm v_0, Nm w_0$ sind, so daß u_0, v_0, w_0 die Komponenten der Geschwindigkeit der Massenbewegung des Gases sind, wie in § 26. Der Umstand, daß x, y, z nunmehr bloß durch die Differentiale $dx dy dz$ vorkommen, zeigt, daß das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz für jeden Punkt des Gases das gleiche ist. Ersetzen wir $D\Omega$ durch A , wo Ω das Gesamtvolumen des Gases ist, so findet man das Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten allein in der Form

$$(217) \quad A e^{-h m [(u-u_0)^2 + (v-v_0)^2 + (w-w_0)^2]} du dv dw,$$

was genau mit Formel (25) und (102) übereinstimmt, und wobei zufällig das h dieses Kapitels mit dem früher gebrauchten h zusammenfällt.

109. Keine Massenbewegung. Wenn keine Massenbewegung stattfindet, verschwinden u_0, v_0, w_0 und das Verteilungsgesetz (215) reduziert sich auf

$$(218) \quad C e^{-hm(u^2 + v^2 + w^2)} du dv dw dx dy dz,$$

das in der Tat mit (101) übereinstimmt, wenn man $C\Omega = A$ setzt.

110. Äußeres Kraftfeld. Es möge auf die Moleküle ein äußeres Kraftfeld einwirken, so daß ein Molekül im Punkte x, y, z eine potentielle Energie χ hat, wo χ eine Funktion von x, y, z ist, aber nicht von u, v, w . Dann haben die Moleküle außer der durch Gleichung (213) ausgedrückten kinetischen Energie noch eine potentielle Energie $\Sigma \chi$ und die Gesamtenergie ist

$$(219) \quad E = \sum \left\{ \frac{1}{2} m (u^2 + v^2 + w^2) + \chi \right\}.$$

Der Wert von ε in Formel (209) kann nun angenommen werden zu

$$\frac{1}{2} m (u^2 + v^2 + w^2) + \chi.$$

In dem Falle, daß weder eine Massenrotation noch eine Massenbewegung vorhanden ist, wird das Verteilungsgesetz der Koordinaten lauten

$$(220) \quad C e^{-hm(u^2 + v^2 + w^2)} e^{-2hx} du dv dw dx dy dz.$$

Diese Formel zeigt, daß in jedem Punkte des Gases das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz einfach lautet

$$(221) \quad A e^{-hm(u^2 + v^2 + w^2)} du dv dw$$

und daher mit demjenigen, das für ein Gas, das nicht durch ein äußeres Kraftfeld beeinflusst wird, identisch ist. Integrieren wir nach u, v, w , so wird aus Formel (220)

$$(222) \quad C \sqrt{\frac{\pi^3}{h^3 m^3}} e^{-2hx} dx dy dz,$$

das Verteilungsgesetz in bezug auf die Koordinaten x, y, z . Dies ist jedoch einfach das Gesetz der Dichteverteilung im Gase. Be-

deutet ϱ die Dichte in dem Element $dx dy dz$, so muß der Ausdruck (222) dasselbe sein, wie $\frac{\varrho}{m} dx dy dz$, so daß gilt

$$(223) \quad \varrho = \varrho_0 e^{-2hx},$$

wo ϱ_0 eine durch $\varrho_0 = C \sqrt{\frac{\pi^3}{h^3 m}}$ gegebene Konstante ist, und daher die Dichte in Punkten, wo $\chi = 0$.

Moleküle von endlicher Größe.

111. Durch eine ganz ähnliche Überlegung wie in § 57 kann man sich klar machen, daß das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz (221) richtig bleiben muß, auch wenn die Moleküle endliche Größe haben. Das Dichteverteilungsgesetz (223) jedoch wird, außer für Moleküle von unendlich kleiner Ausdehnung, nicht gültig bleiben.

Moleküle mit komplizierterer Struktur.

112. Hat das Molekül die Möglichkeit zu inneren Bewegungen und zur Rotation, so wird seine Energie ε die Form

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m (u^2 + v^2 + w^2) + \varepsilon_i + \varepsilon_r$$

haben, wo ε_i bzw. ε_r die Energien von innerer Bewegung und Rotation bezeichnen. Diesen Bewegungen entsprechend, wird es Lage- und Geschwindigkeitskoordinaten $\Phi_1, \Phi_2, \dots, \Phi_{2s}$ geben, und die Energien $\varepsilon_i, \varepsilon_r$ werden Funktionen dieser Koordinaten sein. Das Gesetz der Verteilung der Koordinaten in dem Spezialfall fehlender Massenbewegung und Massenrotation ist, wie man aus Formel (210) sieht,

$$(224) \quad A e^{-hm(u^2 + v^2 + w^2)} e^{-2h(\varepsilon_i + \varepsilon_r)} du dv dw dx dy dz d\Phi_1 d\Phi_2 \dots d\Phi_{2s},$$

was wiederum zeigt, daß das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz allein ebenso lautet wie für unendlich kleine, harte Kugelmoleküle, nämlich entsprechend Formel (221).

Eine Mischung von Molekülen verschiedener Sorten.

113. Genau dieselbe Methode kann auf eine Mischung von Molekülen verschiedener Sorten angewandt werden. Die Methode ist ganz allgemein, jedoch der Einfachheit der Darlegung halber wollen wir zugrundelegen, daß nur zwei Sorten von Molekülen

da sind. Die erste Sorte soll mit den bereits in § 104 betrachteten Molekülen identisch angenommen werden, von der zweiten Sorte wollen wir annehmen, daß sie die Masse m' haben und Lagen- und Geschwindigkeitskoordinaten

$$(225) \quad \psi_1, \psi_2, \dots, \psi_{2p}.$$

Wir folgen den Methoden der § 105, 106; es wird zwei Gleichungen vom Typus (201) geben, jede für eine Sorte von Molekülen, jedoch wie früher nur eine Gleichung vom Typus (204), (206). Man sieht sofort, daß die Verteilungsgesetze folgendermaßen aussehen:

Für die erste Molekülsorte [vgl. Formel (209)]:

$$(226) \quad C e^{-2h\varepsilon} e^{-(r_1\mu_1 + r_2\mu_2 + \dots)} d\Phi_1, d\Phi_2, \dots, d\Phi_{2p}.$$

Für die zweite Sorte von Molekülen

$$(227) \quad C' e^{-2h\varepsilon'} e^{-(r_1\mu_1' + r_2\mu_2' + \dots)} d\psi_1, d\psi_2, \dots, d\psi_{2p}.$$

Hier beziehen sich $\varepsilon, \mu_1, \mu_2, \dots$ wie früher auf die Energie und die Impulse von Molekülen der ersten Sorte, während $\varepsilon', \mu_1', \mu_2', \dots$ die entsprechenden Größen für Moleküle der zweiten Sorte sind. Die Konstanten C, C' sind für die zwei Sorten von Molekülen verschieden, die Konstanten h, r_1, r_2, \dots aber sind für beide gleich.

Die Überlegungen der § 107 bis 112 können in gleicher Weise auf ein Gasmisch angewendet werden. Wir merken uns zwei spezielle Resultate als besonders wichtig an.

I. Wenn zwar eine Massenbewegung, aber keine Massenrotation vorhanden ist, werden die Gesetze der Verteilung der u, v, w Koordinaten lauten (vgl. § 108, 112):

$$(228) \quad \int A e^{-hm[(u-u_0)^2 + (v-v_0)^2 + (w-w_0)^2]} du dv dw,$$

$$(229) \quad \int A' e^{-hm'[(u-u_0)^2 + (v-v_0)^2 + (w-w_0)^2]} du dv dw,$$

und diese Formeln gelten für Moleküle von endlicher Größe, die auch Rotationen und innerer Bewegungen fähig sind, sowie für solche, auf die ein äußeres Kraftfeld einwirkt. Die Konstanten h, u_0, v_0, w_0 stimmen in beiden Formeln überein. Wenn keine Massenbewegung vorhanden ist, nehmen die Formeln die einfachere Gestalt an

$$(230) \quad \int A e^{-hm(u^2 + v^2 + w^2)} du dv dw,$$

$$(231) \quad \int A' e^{-hm'(u^2 + v^2 + w^2)} du dv dw.$$

II. Nimmt man die Moleküle unendlich klein an und wirkt auf sie ein äußeres Kraftfeld, so lauten die Gesetze der Dichteverteilung im Raume [vgl. Formel (223)]:

$$(232) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varrho = \varrho_0 e^{-2h\chi}, \\ \varrho' = \varrho_0' e^{-2h\chi'}. \end{array} \right.$$

$$(233)$$

Hier sind ϱ und ϱ' die Dichten der zwei Gassorten, χ ist die potentielle Energie eines Moleküls der ersten Sorte im Kraftfeld und χ' die entsprechende Größe für ein Molekül der zweiten Sorte. Ist das Feld so beschaffen, daß die potentiellen Energien den Massen proportional sind, so können wir setzen $\chi = mV$, $\chi' = m'V$, und die Formeln bekommen die Gestalt

$$(234) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varrho = \varrho_0 e^{-2hmV}, \\ \varrho' = \varrho_0' e^{-2hm'V}. \end{array} \right.$$

$$(235)$$

Molekular- und Atomdissoziation und Assoziation.

114. Eine letzte und wichtige Illustration der Methode ergibt sich bei ihrer Anwendung auf den Fall, wo die Moleküle nicht von fester und unveränderlicher Art sind, sondern der Dissoziation und Wiedervereinigung fähig sind oder der Bildung von Molekülaggregaten.

Der einfacheren Erklärung halber wollen wir annehmen, daß die zu besprechenden Einheiten Moleküle sind und die aus diesen Einheiten zusammengesetzten Strukturen Molekülaggregate. Dieselbe Überlegung wird man mit entsprechenden Beschränkungen anwenden können, wenn die Einheiten Atome sind und die Aggregate Moleküle und ebenso, wenigstens soweit es die mathematische Theorie betrifft, wenn die Einheiten Ionen oder Elektronen sind und die Aggregate Atome oder Moleküle.

Die verschiedenen Typen von Einheiten mögen durch die Indizes $\alpha, \beta, \gamma, \dots$ unterschieden werden, und die verschiedenen Typen von Aggregaten, die aus ihnen gebildet werden können, durch die Indizes $\alpha\beta, \beta\gamma, \dots, \alpha\beta\gamma \dots$ bezeichnet werden. Das Aggregat $\alpha\beta$ wird dabei durch Kombination der zwei einfachen Einheiten α und β gebildet, und so weiter.

Es ist notwendig, irgend eine Konvention oder Definition zu machen, um die Stelle genau zu bestimmen, an der die geson-

derten Einheiten als durch das Aggregatsystem ersetzt anzusehen sind oder umgekehrt. Zwei Einheiten, die einander nicht beeinflussen, mögen die Energien E_α, E_β haben, daher ist die Energie dieses Paares von Einheiten gleich $E_\alpha + E_\beta$. Wenn sich die Einheiten einander bis in den Bereich der gegenseitigen Beeinflussung nähern, wird dieser Ausdruck für die Energie des kombinierten Systems im allgemeinen nicht mehr zutreffen; wir müssen dazu noch gewisse Glieder addieren, die von den Koordinaten beider Einheiten abhängen. Bezeichnen wir sie mit $W_{\alpha\beta}$, dann wird die Energie des Systems, sagen wir $E_{\alpha\beta}$, gegeben sein durch

$$(236) \quad E_{\alpha\beta} = E_\alpha + E_\beta + W_{\alpha\beta}.$$

Wir werden sagen, daß die Einheiten α, β ihre Identität als separate Einheiten verlieren und daß das Aggregat in Existenz tritt, sobald $W_{\alpha\beta}$ einen von Null wesentlich verschiedenen Wert erhält, und ähnlich für den umgekehrten Prozeß. Assoziation tritt also ein, sobald $W_{\alpha\beta}$ einen Wert erhält, der merklich von Null verschieden ist; Dissoziation tritt ein, sobald $W_{\alpha\beta}$ bis zu einem Werte abgenommen hat, der nicht merklich von Null verschieden ist.

115. Wir werden annehmen, daß die Zahl der nicht in Aggregation befindlichen Einheiten des Typus α gleich N_α ist, und ähnliche Bedeutung den Bezeichnungen $N_\beta \dots, N_{\alpha\beta} \dots, N_{\alpha\beta\gamma} \dots$ zuschreiben. Die Gesamtzahl der Einheiten vom Typus α , in Kombination oder nicht, werden wir gleich \mathfrak{N}_α setzen, und ähnliche Bedeutungen werden wir $\mathfrak{N}_\beta, \mathfrak{N}_\gamma$ usw. zuschreiben. Da Bewegungen und Veränderungen im ganzen System vor sich gehen, ändern sich die Größen $N_\alpha, N_\beta \dots, N_{\alpha\beta} \dots, N_{\alpha\beta\gamma} \dots$ entsprechend dem Eintreten von Dissoziationen und Wiedervereinigungen, die Größen $\mathfrak{N}_\alpha, \mathfrak{N}_\beta, \mathfrak{N}_\gamma$ jedoch bleiben stets die gleichen. Durch eine bloße Abzählung kommen wir zu den Gleichungen

$$(237) \quad N_\alpha + N_{\alpha\beta} + N_{\alpha\gamma} + \dots + 2 N_{\alpha\alpha} + N_{\alpha\beta\gamma} + \dots = \mathfrak{N}_\alpha$$

$$(238) \quad N_\beta + N_{\alpha\beta} + N_{\beta\gamma} + \dots + 2 N_{\beta\beta} + N_{\alpha\beta\gamma} + \dots = \mathfrak{N}_\beta.$$

Wir setzen fest, daß für die N_α einzelnen Systeme des Typus α das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz für die Koordinaten Φ_1, Φ_2, \dots des Systems mit $f_\alpha(\Phi_1, \Phi_2, \dots)$ bezeichnet werde,

so daß die Zahl dieser Systeme, die Koordinaten innerhalb des Gebietes $d\Phi_1, d\Phi_2 \dots$ haben, gleich ist

$$(239) \quad N_\alpha f_\alpha(\Phi_1, \Phi_2, \dots) d\Phi_1 d\Phi_2 \dots$$

und dies kann, zu einer bereits in § 13 benutzten Bezeichnung zurückkehrend, geschrieben werden

$$(240) \quad \tau_\alpha(\Phi_1, \Phi_2, \dots) d\Phi_1 d\Phi_2 \dots,$$

so daß $\tau_\alpha = N_\alpha f_\alpha$. Ähnliche Bedeutungen teilen wir den Symbolen $\tau_\beta, \tau_\gamma \dots \tau_{\alpha\beta} \dots$ zu. Aus der Bedeutung des Verteilungsgesetzes folgt

$$\int \int \dots f_\alpha(\Phi_1, \Phi_2, \dots) d\Phi_1 d\Phi_2 \dots = 1,$$

so daß

$$(241) \quad N_\alpha = \int \int \dots \tau_\alpha(\Phi_1, \Phi_2, \dots) d\Phi_1 d\Phi_2 \dots$$

Zur Abkürzung werden wir die rechte Seite dieser Gleichung mit $\int \tau_\alpha$ bezeichnen, so daß unsere Gleichung geschrieben werden kann

$$N_\alpha = \int \tau_\alpha$$

und aus den Gleichungen (237), (238) wird

$$(242) \quad \mathfrak{N}_\alpha = \int \tau_\alpha + \int \tau_{\alpha\beta} + \int \tau_{\alpha\gamma} + \dots + 2 \int \tau_{\alpha\alpha} + \int \tau_{\alpha\beta\gamma} + \dots$$

$$(243) \quad \mathfrak{N}_\beta = \int \tau_\beta + \int \tau_{\alpha\beta} + \int \tau_{\beta\gamma} + \dots + 2 \int \tau_{\beta\beta} + \int \tau_{\alpha\beta\gamma} + \dots$$

Bei allen Veränderungen bleiben die Größen $\mathfrak{N}_\alpha, \mathfrak{N}_\beta, \dots$ ungeändert; die Energie bleibt auch ungeändert, und wenn diese mit \mathfrak{E} bezeichnet wird, ist ihr Wert gegeben durch

$$(244) \quad \mathfrak{E} = \int E_\alpha \tau_\alpha + \int E_\beta \tau_\beta + \dots + \int E_{\alpha\beta} \tau_{\alpha\beta} + \dots$$

116. Wir wollen den in den § 50, 105 erläuterten Kunstgriff auch hier anwenden, um die Variationen der Koordinaten der verschiedenen Typen von Molekülen auf einen bestimmten Bereich zu begrenzen. Wir wollen das mögliche Gebiet der Koordinaten für ein einzelnes Molekül der Type α in n_α gleiche „Zellen“ aufteilen, den möglichen Bereich für ein Einzelmolekül der Type β in n_β gleiche Zellen usw. Der Bereich für ein zusammengesetztes Molekül der Type $\alpha\beta$ wird dann $n_\alpha n_\beta$ Zellen enthalten, wenn wir für den Augenblick irgend eine Kombination eines α -Moleküls mit einem β -Molekül als Verbindung der Type $\alpha\beta$ bezeichnen. Wenn wir diese nur dann als Doppelmoleküle an-

indem wir das Stirlingsche Theorem [Gleichung (69)] in der Form

$$\lim_{p \rightarrow \infty} \log p! = \frac{1}{2} \log(2 \pi e) + (p + \frac{1}{2}) \log \frac{p}{e}$$

benutzen, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \log \Theta_\alpha = C - \sum_{n_\alpha} (\alpha_s + \frac{1}{2}) \log \frac{\alpha_s}{e} - \sum_{n_\beta} (\beta_s + \frac{1}{2}) \log \frac{\beta_s}{e} - \dots \\ - \sum_{n_{\alpha\beta}} [(\alpha\beta)_s + \frac{1}{2}] \log \frac{(\alpha\beta)_s}{e} - \dots, \end{aligned}$$

wo C eine Konstante ist, die von den Konstanten $\mathfrak{N}_\alpha, \mathfrak{N}_\beta, \dots, n_\alpha, n_\beta, \dots$ abhängt. Aus dieser Gleichung folgt, daß man den Normalzustand erhält, indem man \mathfrak{S} zu einem Minimum macht, wo

$$(249) \quad \mathfrak{S} = \int \tau_\alpha \log \frac{\tau_\alpha}{e} + \int \tau_\beta \log \frac{\tau_\beta}{e} + \dots + \int \tau_{\alpha\beta} \log \frac{\tau_{\alpha\beta}}{e} + \dots$$

Die Variation von \mathfrak{S} ist der Energiegleichung (244) und Gleichungen von der Form (242) unterworfen, welche die Beständigkeit der einzelnen Typen der beständigen Moleküle ausdrücken. Variieren wir Gleichung (249) und addieren dazu die Variation von Gleichung (244) multipliziert mit einem unbestimmten Faktor λ , und die der Gleichungen vom Typus (242), (243), ... multipliziert mit $\mu_\alpha, \mu_\beta, \dots$, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \delta \mathfrak{S} = \int (\log \tau_\alpha + \lambda E_\alpha + \mu_\alpha) \delta \tau_\alpha + \dots \\ + \int (\log \tau_{\alpha\beta} + \lambda E_{\alpha\beta} + \mu_\alpha + \mu_\beta) \delta \tau_{\alpha\beta} + \dots \\ + \int (\log \tau_{\alpha\alpha} + \lambda E_{\alpha\alpha} + 2 \mu_\alpha) \delta \tau_{\alpha\alpha} + \dots \end{aligned}$$

und die Bedingung, daß \mathfrak{S} ein Minimum sein soll, wird durch das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} \log \tau_\alpha + \lambda E_\alpha + \mu_\alpha = 0 \text{ usw.} \\ \log \tau_{\alpha\beta} + \lambda E_{\alpha\beta} + \mu_\alpha + \mu_\beta = 0 \text{ usw.} \\ \log \tau_{\alpha\alpha} + \lambda E_{\alpha\alpha} + 2 \mu_\alpha = 0 \text{ usw.} \\ \text{usw.} \end{aligned}$$

dargestellt.

Verändern wir die Konstanten $\lambda, \mu_\alpha, \mu_\beta, \dots$ und setzen für $E_{\alpha\beta}, E_{\alpha\alpha}, \dots$ ein, so führen diese Gleichungen sofort zu den folgenden

$$(250) \quad \begin{cases} \tau_\alpha = A e^{-2h E_\alpha} & \tau_{\alpha\beta} = A B e^{-2h(E_\alpha + E_\beta + W_{\alpha\beta})} \\ \tau_\beta = B e^{-2h E_\beta} & \tau_{\alpha\alpha} = A^2 e^{-2h(E_\alpha + E'_\alpha + W_{\alpha\alpha})} \\ \dots & \dots \end{cases}$$

Allgemein haben wir für das zusammengesetzte Molekül $\alpha\beta\gamma\dots$

$$(251) \quad \tau_{\alpha\beta\gamma\dots} = ABC\dots e^{-2h(E_\alpha + E_\beta + E_\gamma + \dots + W_{\alpha\beta\gamma\dots})}.$$

Diese Formeln geben nicht allein die Verteilungsgesetze für Moleküle, die der Assoziation fähig sind, sondern auch für gewöhnliche Moleküle, die zusammenstoßen oder aufeinander in irgend einer Weise Kräfte ausüben.

118. Aus der bekannten Anziehungsformel

$$W = \frac{1}{2} \iiint \rho V dx dy dz,$$

wo ρ, V Dichte und Potential im Punkte x, y, z sind, folgt, daß wir $W_{\alpha\beta\gamma\dots}$ in der Form

$$W_{\alpha\beta\gamma\dots} = \frac{1}{2}(\chi_\alpha + \chi_\beta + \chi_\gamma + \dots)$$

schreiben können, wo χ_α das Potential des Moleküls der Type α in dem Felde der intermolekularen Kräfte ist, die von den anderen Molekülen herrühren usw. Also können wir in Gleichung (251) schreiben

$$(252) \quad \tau_{\alpha\beta\gamma\dots} = \psi_\alpha \psi_\beta \psi_\gamma \dots,$$

wo

$$(253) \quad \psi_\alpha = A e^{-2hE_\alpha - h\chi_\alpha}, \dots$$

Wir können daher die Wahrscheinlichkeit einer Kombination von Molekülen, die irgendwelche bestimmte Koordinaten haben, als das Produkt der Wahrscheinlichkeiten der Molekularbestandteile, welche die entsprechenden Koordinaten besitzen, ansehen, wenn wir die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül vom Typus α seine Koordinaten in dem gewohnten Bereich $d\xi_1 d\xi_2 \dots$ hat, ansetzen mit

$$(254) \quad A e^{-2hE_\alpha - h\chi_\alpha} d\xi_1 d\xi_2 \dots$$

Da die Größe χ_α die Geschwindigkeitskoordinaten nicht berührt, so ist es klar, daß die Entwicklung des § 106 diesem Falle angepaßt werden kann, und daß daher das durch die Gleichung (212) ausgedrückte Resultat richtig ist, auch wenn intermolekulare Kräfte in Betracht gezogen werden. Wir sehen also, daß das Gesetz der Verteilung der Geschwindigkeitskoordinaten durch die Anwesenheit von intermolekularen Kräften nicht beeinträchtigt wird und daß das Gesetz von der Gleichverteilung der kinetischen Energie unabhängig von der Existenz solcher Kräfte gültig bleibt.

Im besonderen ist das Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle, die miteinander zusammenstoßen, dasselbe, wie das für freie Moleküle. Man hat häufig, jedoch fälschlich angenommen, daß Moleküle, die eine gewisse Strecke in ihr gegenseitiges Kraftfeld eingedrungen sind, im Mittel eine kleinere kinetische Energie haben, als entsprechende freie Moleküle. Unsere Untersuchung hat gezeigt, daß dies nicht der Fall ist.

In der Tat wird ein einzelnes Molekül, das sich in eine Stellung begibt, in der seine potentielle Energie gleich χ ist, bei diesem Vorgang die kinetische Energie χ verlieren, aber es wird oft übersehen, daß die Moleküle, die dies tun, nicht ursprünglich zufällige Moleküle waren; es sind vielmehr ausgesuchte Moleküle, und zwar solche, für die anfangs die kinetische Energie größer war als χ . Anfangs war ihre kinetische Energie größer als der Mittelwert: die gegen die Abstoßungskräfte geleistete Arbeit verbraucht gerade diesen Energieüberschuß. Man versteht die Sache vielleicht am klarsten, wenn man bemerkt, daß die Bewegung eines Molekülschwarms in einem Felde von Abstoßungskräften bewirkt, daß die Dichte, nicht aber die mittlere kinetische Energie (oder Temperatur) des Schwarmes kleiner wird (vgl. § 110).

Bevor wir diesen Gegenstand verlassen, machen wir noch auf die Ähnlichkeit zwischen dem Effekt eines intermolekularen und eines äußeren Kraftfeldes aufmerksam. Wäre χ_α anstatt das Potential eines Moleküls vom Typus α in einem intermolekularen Kraftfeld das Potential in einem permanenten äußeren Kraftfeld gewesen, dann würde das Gesetz der Verteilung der Moleküle vom Typus α gemäß § 110 ganz ebenso gelautet haben, als das durch (254) ausgedrückte, nur daß χ_α durch $2\chi_\alpha$ hätte ersetzt werden müssen.

Maxwells Behandlung der Energieverteilung.

119. Der Satz von der Gleichverteilung der Energie in einem System von Molekülen verschiedener Massen wurde entdeckt und veröffentlicht von Waterston¹⁾ im Jahre 1845 in der bereits erwähnten Abhandlung. Er spricht den Satz in der folgenden Form aus: „In Stoffgemischen sind die mittleren Quadrate der Molekulargeschwindigkeiten umgekehrt proportional den spezifi-

¹⁾ Phil. trans. 183, 1.

schen Gewichten der Moleküle. Dies ist das Gesetz des Gleichgewichts der lebendigen Kraft.“ Lord Rayleigh sagt in einer Fußnote: „Dies ist die erste Aufstellung eines sehr wichtigen Lehrsatzes. Der Beweis jedoch ... kann kaum aufrecht erhalten werden.“ Genau der gleiche Satz wurde unabhängig hiervon von Maxwell im Jahre 1859 in der bereits erwähnten Arbeit in der British Association ¹⁾ ausgesprochen. Er stellt den Satz auf: „Zwei Systeme von Molekülen bewegen sich in demselben Gefäß; zu beweisen, daß die mittlere lebendige Kraft jedes Moleküls in den beiden Systemen gleich werden wird.“ Die Frage wurde aufs neue aufs Tapet gebracht durch die Veröffentlichung einer Arbeit von Boltzmann im Jahre 1861 ²⁾. Im Jahre 1879 publizierte Maxwell ebenfalls eine Arbeit über die Gleichverteilung, in der er die ganze Frage von einem etwas anderen Standpunkt aus ansieht ³⁾. Im folgenden werden wir die Frage vom Maxwellschen Gesichtspunkt behandeln mit dem einzigen Unterschied, daß die mathematische Ableitung weit bündiger mit Hilfe der Vorstellung vom Phasenraum geführt werden kann.

120. Wir betrachten wieder das dynamische System von n Freiheitsgraden, das bereits in § 78 beschrieben wurde. Seine Phase ist bestimmt durch die n Koordinaten

$$(255) \quad q_1, q_2, \dots, q_n$$

und die entsprechenden n Geschwindigkeiten

$$(256) \quad \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n.$$

Die kinetische Energie L wird eine quadratische Funktion der n Geschwindigkeiten (256) und daher auch eine quadratische Funktion der n Momente

$$(257) \quad p_1, p_2, \dots, p_n$$

sein, die durch die Gleichungen [vgl. Gleichungen (129)]

$$(258) \quad p_s = \frac{\partial E}{\partial \dot{q}_s} \text{ usw.}$$

definiert sind.

¹⁾ „Illustrations of the Dynamical Theory of Gases“. Phil. Mag. Jan. and July, 1860, Collected Works, S. 378.

²⁾ „Studien über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen bewegten und materiellen Punkten“. Sitzungsber. d. Wiener Akad. 58.

³⁾ „On Boltzmanns Theorem on the average distribution of energy in a system of moving points“. Camb. Phil. Trans. 12, Collected Works 2, 713.

Bekanntlich kann man diese quadratische Funktion in eine Summe von Quadraten von der Form

$$(259) \quad L = \frac{1}{2}(c_1 \eta_1^2 + c_2 \eta_2^2 + \dots + c_n \eta_n^2)$$

transformieren, worin die η lineare Funktionen der Momente (257) sind, und zwar derart, daß der Transformationsmodul gleich eins ist; d. h.

$$(260) \quad \frac{\partial(\eta_1 \eta_2 \dots \eta_n)}{\partial(p_1 p_2 \dots p_n)} = 1.$$

Die Größen $\eta_1 \eta_2 \dots$ nennt man „Momentoide“. Da L notwendig für alle Phasen des Systems positiv sein muß, so ist es klar, daß jeder der Koeffizienten c_1, c_2, \dots, c_n notwendig positiv sein muß.

Wir können dementsprechend die Energie E des Systems in der Form

$$(261) \quad E = V + L$$

$$(262) \quad = V + \frac{1}{2}(c_1 \eta_1^2 + c_2 \eta_2^2 + \dots + c_n \eta_n^2),$$

ausdrücken, wo V , die potentielle Energie, eine Funktion der q allein und c_1, c_2, \dots ebenfalls Funktionen der q allein sind.

121. Wir werden nun alle möglichen Konfigurationen und Geschwindigkeiten dieses Systems in einem $2n$ -dimensionalen Raume darstellen, der

$$(263) \quad q_1, q_2, \dots, q_n, \eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$$

als Koordinaten hat. Wegen Gleichung (260) ist es klar, daß jede Gesamtheit von Systemen in diesem Phasenraum durch eine Flüssigkeit derselben Dichte dargestellt werden wird, als die, durch welche es in dem früheren Phasenraum des § 81 dargestellt wurde. Wenn daher angenommen wird, daß die Flüssigkeit in dem vorliegenden Phasenraum anfangs gleichmäßig war, so wird sie für alle Zeiten gleichmäßig bleiben¹⁾.

¹⁾ Diese Behandlung scheint in einfacher Weise einem Einwand zu begegnen, der öfters gegen Maxwells Originalbeweis geltend gemacht wurde. Maxwell nimmt Koordinaten, in denen die kinetische Energie bereits als eine Summe von Quadraten ausgedrückt ist, und nimmt an, daß sie wirkliche Lagrangesche Koordinaten bilden. Leider ist es nicht immer möglich, Koordinaten zu finden, die diese Bedingungen befriedigen. Um nur den einfachsten Fall herzunehmen, so kann die kinetische Energie der Rotation eines starren Körpers als Summe von Quadraten in verschiedener Weise ausgedrückt werden, doch in keinem Falle sind die Koordinaten wirkliche Lagrangesche Koordinaten. Wenn wir z. B. schreiben:

$$2L = A\omega_1^2 + B\omega_2^2 + C\omega_3^2,$$

so wissen wir, daß $\int \omega_1 dt$ usw. keine wirklichen Lagrangeschen Koordinaten sind.

Das Volumen des Phasenraums, für das q_1, q_2, \dots, q_n zwischen bestimmten Grenzen dq_1, dq_2, \dots, dq_n liegen, während $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$ alle solche Werte haben, daß $E < E_0$, ist gegeben durch

$$(264) \quad dq_1, dq_2, \dots, dq_n \iiint \dots d\eta_1 d\eta_2 \dots d\eta_n,$$

wo $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$ sämtlich Werte besitzen, die der Bedingung

$$(265) \quad c_1 \eta_1^2 + c_2 \eta_2^2 + \dots + c_n \eta_n^2 < 2(E_0 - V)$$

unterworfen sind.

Das Integral ist ein Dirichletsches¹⁾, dessen Wert bekannt ist, und zwar

$$(266) \quad \frac{\pi^{1/2 n}}{\Gamma(1 + \frac{1}{2} n)} (c_1 c_2 \dots c_n)^{-1/2} (2 E_0 - 2 V)^{1/2 n}.$$

Differenzieren wir das nach E_0 , so finden wir das Volumen, das Systeme darstellt, für die q_1, q_2, \dots, q_n innerhalb desselben Gebietes liegen, wie vorher, während E zwischen E_0 und $E_0 + dE$ liegt, zu

$$(267) \quad 2 dq_1 dq_2 \dots dq_n dE \frac{\pi^{1/2 n}}{\Gamma(\frac{1}{2} n)} (c_1 c_2 \dots c_n)^{-1/2} (2 E_0 - 2 V)^{1/2 n - 1}.$$

Führen wir eine neue Bedingung ein, daß η_n zwischen η_n und $\eta_n + d\eta_n$ liegen soll, dann bestehen die Veränderungen, die man an Gleichung (267) vornehmen muß, um den neuen Bedingungen zu genügen, darin, daß wir $n - 1$ schreiben an Stelle von n , $2 E_0 - 2 V - c_n \eta_n^2$ anstatt $2 E_0 - 2 V$ und das neue Differential $d\eta_n$ einführen. Machen wir diese Abänderungen, so entsteht die Gleichung

$$(268) \quad \left\{ \begin{aligned} & 2 dq_1 dq_2 \dots dq_n dE d\eta_n \frac{\pi^{1/2(n-1)}}{\Gamma(\frac{1}{2} n - \frac{1}{2})} (c_1 c_2 \dots c_{n-1})^{-1/2} \\ & (2 E_0 - 2 V - c_n \eta_n^2)^{1/2(n-3)}. \end{aligned} \right.$$

Wir finden daraus das Verhältnis dieses Ausdrucks zu dem Ausdruck (267), indem wir $\sqrt{\pi}$ durch $\Gamma(\frac{1}{2})$ ersetzen

$$(269) \quad \frac{\Gamma(\frac{1}{2} n)}{\Gamma(\frac{1}{2} n - \frac{1}{2}) \Gamma(\frac{1}{2})} \frac{(2 E_0 - 2 V - c_n \eta_n^2)^{1/2(n-3)}}{(2 E_0 - 2 V)^{1/2(n-2)}} c_n^{1/2} d\eta_n.$$

Dies ist der Bruchteil, für den η_n zwischen den Grenzen η_n und $\eta_n + d\eta_n$ liegt, von allen Systemen, für die q_1, q_2, \dots, q_n, E zwischen bestimmten engen Grenzen liegen. Schreiben wir

$$K_n = \frac{1}{2} c_n \eta_n^2,$$

¹⁾ Williamson, Integral Calculus, S. 320.

so ist K_n die dem Momentoid η_n entsprechende kinetische Energie; dann ist

$$c_n^{1/2} d\eta_n = \frac{dK_n}{\sqrt{2K_n}},$$

und daher verwandelt sich der Ausdruck (269) in

$$(270) \quad \frac{\Gamma(1/2 n)}{\Gamma(1/2 n - 1/2) \Gamma(1/2)} \frac{(E_0 - V - K_n)^{1/2(n-3)} dK_n}{(E_0 - V)^{1/2(n-2)} \sqrt{K_n}}.$$

122. Der Mittelwert von K_n , gebildet über alle Systeme, für die q_1, q_2, \dots, q_n und E in dem bestimmten Gebiet liegen, sagen wir \bar{K}_n , ist daher gleich

$$K_n = \frac{\Gamma(1/2 n)}{\Gamma(1/2 n - 1/2) \Gamma(1/2)} \int_{K_n=0}^{K_n=E_0-V} \frac{(E_0 - V - K_n)^{1/2(n-3)}}{(E_0 - V)^{1/2(n-2)}} K_n^{1/2} dK_n,$$

dessen Wert man durch Integration ermittelt zu

$$(271) \quad \bar{K}_n = \frac{E_0 - V}{n},$$

so daß aus Symmetriegründen folgt

$$(272) \quad \bar{K}_1 = \bar{K}_2 = \dots = \bar{K}_n.$$

In Worten ausgedrückt, sagt dieses Resultat, daß im Mittel über alle jene Teile des Phasenraums, in denen q_1, q_2, \dots, q_n und E bestimmte Werte haben, die Energien der verschiedenen Momentoide gleich sind. Durch Addition folgt, daß im Mittel über alle Gebiete des Phasenraums für die E einen gegebenen Wert hat, die Energien der verschiedenen Momentoide einander gleich sind.

123. Formel (269) drückt das Verteilungsgesetz der η_n aus und Formel (270) das der K_n . Diese Formeln nehmen besondere Gestalt an, wenn n sehr groß ist.

Ist n sehr groß, dann ist

$$\Gamma(1/2 n)^2 = \Gamma(1/2 n + 1/2) \Gamma(1/2 n - 1/2) = 1/2 (n-1) \{ \Gamma(1/2 n - 1/2) \}^2,$$

so daß

$$\frac{\Gamma(1/2 n)}{\Gamma(1/2 n - 1/2) \Gamma(1/2)} = \sqrt{\frac{n}{2\pi}}.$$

Ferner

$$\begin{aligned} \frac{(E_0 - V - K_n)^{1/2(n-3)}}{(E_0 - V)^{1/2(n-2)}} &= (E_0 - V)^{-1/2} \left(1 - \frac{K_n}{E_0 - V} \right)^{1/2(n-3)} \\ &= \frac{e^{-\frac{1}{2} \frac{n K_n}{E_0 - V}}}{\sqrt{E_0 - V}}. \end{aligned}$$

Setzen wir $\frac{E_0 - V}{n} = \kappa$, so daß κ der Wert jedes der Ausdrücke der Gleichung (272) ist, so reduziert sich das Verteilungsgesetz (270) auf

$$(273) \quad \frac{1}{\sqrt{2\pi\kappa K_n}} e^{-\frac{1}{2}\frac{K_n}{\kappa}} dK_n,$$

was, wie man leicht sieht, mit dem bereits früher erhaltenen Verteilungsgesetz [vgl. Gleichung (211)] identisch ist.

124. Das Ergebnis des § 122 ist Maxwells Hauptresultat. Wollen wir es auf die Bewegung dynamischer Systeme anwenden, so müssen wir eine Gesamtheit von Systemen zugrunde legen, deren Energien anfangs zwischen den engen Grenzen E und $E + dE$ gelegen sind, derart, daß ihre Dichte im Phasenraum gleichförmig ist, d. h. daß alle Werte der Koordinaten und Momente, die mit der zwischen den vorgeschriebenen Grenzen liegenden Energie vereinbar sind, gleich wahrscheinlich sind. Die einzelnen Systeme stehen offenbar miteinander nicht in Wechselwirkung. Daraus folgt, daß anfangs und auch zu allen Zeiten die Mittelwerte der verschiedenen Momentoide gleich sind. Summieren wir über alle möglichen Werte der Energie, dann können wir das Resultat ableiten, daß in einer Gesamtheit von Systemen, die alle möglichen Werte der Koordinaten und Momente besitzen, im Mittel die Energien der verschiedenen Momentoide gleich groß sind, vorausgesetzt, daß anfangs die Dichte im Phasenraum gleichförmig war.

Wir können indessen auch noch ein allgemeineres Resultat erhalten als dieses. Die Bewegung im Phasenraum ist auf die geometrischen Orte $E = \text{const}$ beschränkt, so daß, wenn wir eine Anfangsverteilung der Dichte im Phasenraum τ so annehmen, daß

$$(274) \quad \tau = \Phi(E),$$

wo $\Phi(E)$ irgend eine Funktion der Energie ist, diese Verteilung beständig sein wird, d. h. Gleichung (274) ist für alle Zeiten erfüllt. Fügen wir das Resultat des § 122 hinzu, so folgt, daß in dieser Gesamtheit die Mittelwerte der Energien der verschiedenen Momentoide einander gleich sind.

Die Ergodenhypothese.

125. Die Schwäche der Maxwellschen Methode liegt in der Tatsache, daß sie sich bloß mit den Mittelwertseigenschaften der im Phasenraum dargestellten Systeme befaßt und keinerlei Auskunft über die Eigenschaften eines einzelnen Systems gibt. Dementsprechend hat man Versuche gemacht, Maxwells Resultat so zu erweitern oder abzuändern, daß man es anstatt auf ein über alle Systeme genommenes Mittel auf die Bewegung eines einzelnen Systems, gemittelt über eine große Zeitstrecke, anwendet. Es ist klar, daß diese Erweiterung des Resultats von Rechts wegen nicht ohne weitere Annahmen gewisser Art gemacht werden kann. Es kann z. B. sein, daß die Phasenkurve des einzelnen Systems vollständig auf ein bestimmtes Gebiet der Energiefläche, auf der es sich bewegt, beschränkt ist, und in diesem Falle würde es selbstverständlich falsch sein, das Zeitmittel durch Integration über die ganze Fläche zu berechnen. Die Annahme, die man gewöhnlich macht, um die Ausdehnung auf Zeitmittel zu ermöglichen, ist allgemein bekannt unter dem Namen Ergodenhypothese. Sie lautet: „Das sich selbst überlassene System wird, früher oder später, durch jede Phase hindurchgehen, die mit der Erhaltung der Energie verträglich ist“¹⁾. Lord Rayleigh²⁾ weist darauf hin, daß, „wenn wir es ganz wörtlich nehmen, die Annahme stark einschränkenden Charakter hat, denn sie behauptet, daß die Systeme, die von irgend einer Phase ausgehen, jede andere Phase durchlaufen werden (die mit der Energiebedingung vereinbar ist), bevor sie zu der Anfangsphase zurückkehren. Sobald die Anfangsphase wieder erreicht ist, ist ein Zyklus gebildet und keine neue Phase kann erreicht werden, wie lange auch immer die Bewegung andauern mag“.

Es ist jedoch vollkommen klar, daß die Annahme nicht gerechtfertigt werden kann, wenn man sie ganz wörtlich nimmt. Es ist bekannt, daß es zu jedem dynamischen Problem eine unendliche Zahl von geschlossenen Bahnkurven — die „periodischen Bahnen“ der Astronomie — gibt, so daß augenscheinlich ein System auf einer dieser Bahnkurven niemals die Phasen außerhalb dieser besonderen Bahnkurve erreichen wird, während ein

¹⁾ Maxwell, Collected Works 2, 714.

²⁾ „The law of partition of Kinetic Energy“. Phil. Mag. (5) 49, 111 (1900).

System, das nicht auf einer dieser Bahnkurven liegt, niemals die Phasen erreichen kann, die durch Punkte auf diesen dargestellt werden.

Dieser Folgerung kann man begegnen, indem man beweist, daß die geschlossenen Bahnkurven nur einen unendlich kleinen Bruchteil des Ganzen bilden, und daß es ganz gut denkbar ist, daß alle Phasen außerhalb dieser geschlossenen Bahnkurven eine einzige Bahnkurve bilden. Wenn dies so wäre, dann wäre es für ein System auf dieser einzelnen Phasenkurve gleichgültig, ob wir über die ganze Energiefläche gemittelt hätten oder nur über diese einzelne Phasenkurve. Dieser Ausweg scheint auf jeden Fall auf den ersten Blick nicht sehr plausibel zu sein. Er nötigt uns anzunehmen, daß die Phasenkurven alle geschlossen sind, daß aber eine davon unendlich länger ist als alle anderen zusammengenommen. Es muß auch bemerkt werden, daß es dynamische Systeme gibt, bei denen alle Bahnkurven geschlossen und von endlicher Länge sind, wie es beispielsweise in dem von Lord Rayleigh als Beispiel angeführten Falle eintritt (s. oben), wo ein Partikel eine Bahn um ein Kraftzentrum mit dem Kraftgesetz μr beschreibt.

126. Einen möglichen Ausweg kann man sich ausdenken, indem man annimmt, daß das System nicht stetig eine einzige Bahnkurve ungestört durchläuft, sondern daß es durch die Einwirkung äußerer Kräfte von Zeit zu Zeit von einer Bahnkurve auf eine andere gebracht wird. Wenn diese äußeren Einwirkungen nach dem Zufall erfolgen, dann dürfte es gerechtfertigt sein, anzunehmen, daß das System durch alle Phasen der Energiefläche hindurchgeht. Man muß jedoch in bezug auf die Natur der Einwirkungen, die man als zufällig ansehen kann, vorsichtig sein. Die wesentlichen Elemente dieser Frage können durch den einfachen Fall einer sich auf einem glatten Tisch bewegenden Billardkugel dargestellt werden. Hier sind die Stöße der Kugel gegen die Banden nicht zufällig. In der Tat können die Banden durch ein Feld von Abstoßungskräften ersetzt werden, die an den Banden unendlich groß werden und anderswo verschwinden, und die Bewegung der Kugel ist nunmehr eine ungestörte Bewegung in diesem Kraftfeld. Wenn ferner das System aus zwei Billardkugeln besteht, die sich auf demselben Tische bewegen, so können die

Zusammenstöße zwischen ihnen nicht als zufällig betrachtet werden, da die Abstoßungskräfte beim Stoß als ein Spezialfall eines zwischen ihnen wirkenden kontinuierlichen Kraftsystems behandelt werden können. Augenscheinlich läßt sich dieselbe Überlegung auch auf den Fall eines Gases der allgemeinsten Art, das sich, ungestört durch äußere Einwirkungen, in einem geschlossenen Gefäß beliebiger Art bewegt, anwenden.

Übergang zu Zeitmitteln.

127. Wäre Maxwells Annahme richtig, so würde der Übergang zu Zeitmitteln eines einzelnen Systems sofort durchführbar sein ¹⁾. Denn die Gesamtheit der im Phasenraum dargestellten Systeme wird nacheinander durch dieselben Zustände hindurchgehen, so daß das Zeitmittel für ein einzelnes System, wenn die Mittelbildung über eine genügend lange Zeit ausgedehnt wird, genau gleich dem Zeitmittel über alle Systeme ist. Maxwells Resultat gibt aber dieses Zeitmittel gemittelt über alle Systeme. Denn was die Mittelbildung über alle Systeme betrifft, sind die Gleichungen (271) und (272) in jedem Augenblick richtig und daher auch im Mittel über lange Zeiten. Nehmen wir also die Ergodenhypothese an, dann sind diese Gleichungen für das Zeitmittel eines einzelnen Systems, erstreckt über eine genügend lange Zeit, richtig.

Ist jedoch Maxwells Annahme unrichtig — und da müssen wir uns vor Augen halten, daß man bis jetzt kein einziges System aufgefunden hat, bei dem sie stimmen würde —, so scheint es, daß man nicht berechtigt ist, die Gleichheit der Zeitmittel aus dem Theorem des § 122 abzuleiten. Der Hauptpunkt, auf den es ankommt, ist der, daß man, wenn die Systeme zufälligen Störungen unterworfen sind, keinen Grund für die Annahme hat, daß eine gleichmäßige Dichteverteilung im Phasenraum [oder allgemeiner: eine Verteilung, die die Gleichung (274) befriedigt] beständig bleiben sollte oder umgekehrt, daß der permanente Zustand die durch Gleichung (274) ausgedrückte Bedingung befriedigen sollte. Wenn dem aber nicht so ist, dann ist der Übergang zu Zeitmitteln vollkommen verfehlt.

¹⁾ Vgl. Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) 49, 108.

128. Nichtsdestoweniger kann es richtig sein, daß für zufällige Störungen besonderer Art die durch Gleichung (274) ausgedrückte Verteilung permanent bleibt, und es kann auch sein, daß das Umgekehrte richtig ist, und daß die einzige beständige Verteilung die durch Gleichung (274) ausgedrückte ist. Besteht z. B. ein Gas aus einer unendlich großen Zahl von Molekülen, so können wir ein einzelnes Molekül von den übrigen auswählen und die übrigbleibenden Moleküle als das dynamische System ansehen, während das einzelne Molekül die Rolle der zufälligen störenden Einwirkungen spielt. Die Störungen sind im wahren Sinne des Wortes nicht zufällig, da jedoch das einzelne Molekül der Reihe nach mit einer unendlichen Zahl verschiedener Moleküle zusammenstößt, so dürfte es gerechtfertigt sein, seine Wirkung als zufällig anzusehen. Andererseits ist zwar auch die Energie des Systems nicht konstant, wenn das einzelne Molekül aus der Betrachtung ausgeschlossen wird, doch dürfte es erlaubt sein, die Abweichungen der Energie, die im Vergleich mit dem Ganzen unendlich klein sind, zu vernachlässigen.

In den folgenden Abschnitten geben wir eine Behandlung der Gleichverteilung und des Verteilungsgesetzes in einem Gase wieder, welche das Ergebnis des soeben skizzierten Gedankenzuges ist. Die Untersuchung ist jedoch nicht auf den einigermäßen zweifelhaften Annahmen gegründet, die soeben besprochen wurden; sie ist auf der Annahme der molekularen Unordnung aufgebaut, deren Berechtigung im 4. Kapitel dieses Buches durchgeführt worden ist. Wir werden bloß den Fall eines Gases betrachten.

Eine andere Behandlung der Energieverteilung in einem Gase.

129. Wir wollen annehmen, daß das Gas aus einer Anzahl von genau gleichen dynamischen Systemen — den Molekülen — aufgebaut sei. Wir nehmen ferner an, daß jedes Molekül von einer molekularen Wirkungssphäre vom Durchmesser σ umgeben sei, deren Größe so gewählt ist, daß zwei Moleküle aufeinander nur dann Kräfte ausüben, wenn ihre Sphären sich schneiden.

Wenn sich die Sphären von zwei oder mehr Molekülen durchschneiden, dann sagen wir, daß eine „Begegnung“ stattfindet, die so lange andauert, bis die Sphären wiederum voneinander getrennt sind. Die individuellen Moleküle bilden nun die Systeme, die wir

diskutieren sollen, und die „Begegnungen“ spielen die Rolle der zufälligen Einwirkungen, die ihre Bewegung stören. Jedes Molekül soll n Freiheitsgrade haben außer den drei Freiheitsgraden, die durch die Bewegung seines Schwerpunktes im Raume dargestellt werden, und die möglichen Zustände eines einzelnen Moleküls können in einem Raume von $2n + 3$ Dimensionen dargestellt werden, von denen $2n$ die inneren Koordinaten und Momente des Moleküls darstellen und die übrigen drei die Geschwindigkeiten des Schwerpunktes.

Doppelte Begegnungen.

130. Wir beginnen unsere Betrachtung mit doppelten Begegnungen allein. D. h. wir arbeiten mit der Hypothese, daß das Ereignis, daß die molekulare Wirkungssphäre von zwei anderen Sphären gleichzeitig geschnitten wird, so selten eintritt, daß man es vernachlässigen kann.

Wir behandeln diesen Fall folgendermaßen: Sobald eine Begegnung zwischen zwei Molekülen beginnt, nehmen wir an, daß ihre Existenz als Einzelmoleküle plötzlich aufgehoben ist, und daß ihre Phasenpunkte aus unserem Phasenraum von $2n + 3$ Dimensionen entfernt werden. Während der Begegnung werden die zwei Moleküle zusammen, wie wir annehmen, ein neues dynamisches System bilden — ein Doppelmolekül. Dieses System wird durch $4n + 9$ unabhängige Koordinaten bestimmt werden, $2n$ für die inneren Koordinaten jedes Molekülbestandteils, sechs für die Geschwindigkeiten und Lagen des Schwerpunktes des einen Moleküls relativ zu dem des anderen, und drei für die Geschwindigkeit des Schwerpunktes des ganzen Systems im Raume. Es kann daher jedes solche System durch einen Punkt in einem $4n + 9$ -dimensionalen Raume dargestellt werden. Wir werden jedoch nicht den ganzen $4n + 9$ -dimensionalen Raum brauchen. Sind x, y, z, x', y', z' die Koordinaten der Mittelpunkte der beiden Moleküle, so lautet die Bedingung, daß eine Begegnung beginnt oder endet,

$$(275) \quad (x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2 = \sigma^2.$$

Im $4n + 9$ -dimensionalen Raume wird dies die Gleichung einer gewissen „Fläche“ S (von $4n + 8$ Dimensionen) sein, und die Phasenpunkte aller Doppelmoleküle werden sich innerhalb S

befinden. Es wird zweckmäßig sein, jedes Doppelmolekül durch zwei Phasenpunkte zu bezeichnen, da die Rollen des ersten und zweiten Moleküls in zwei verschiedenen Weisen verteilt werden können.

Es sei τ_2 die Dichte der Phasenpunkte in einem kleinen Volumenelement in diesem neuen Raume und τ_1 die Dichte in dem ursprünglichen Raume von $2n + 3$ Dimensionen. Dann sind die notwendigen und hinreichenden Bedingungen für eine stationäre Bewegung

$$(276) \quad \frac{d\tau_2}{dt} = 0,$$

$$(277) \quad \frac{d\tau_1}{dt} = 0.$$

In der letzteren schließt die Änderung in τ_1 auch die durch die Bildung und Auflösung von Doppelmolekülen bewirkte Änderung ein.

131. Um die Beziehung zwischen τ_1 und τ_2 zu bestimmen, machen wir die Annahme des § 15, nämlich daß sich das Gas in einem Zustand molekularer Unordnung befinde. Nachdem wir diese Annahme gemacht haben, gehen wir daran, die Zahl der Begegnungen einer gegebenen Art zu berechnen, die in einem Intervall dt vor sich gehen. Sind $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{2n}$ die inneren Koordinaten eines Moleküls, so wird die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit, für die $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{2n}, u, v, w$ in einem Gebiet

$$(278) \quad d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_{2n} du dv dw$$

liegen, gleich sein

$$\tau_1 d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_{2n} du dv dw.$$

Daher wird, wie in Ausdruck (4), die Zahl der Zusammenstöße in der Zeit dt , für die die Koordinaten des ersten Moleküls in dem Gebiet (278) liegen und die des zweiten Moleküls in einem ähnlichen Gebiet, in dem die Variablen akzentuiert sind, während die Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte eine Einheitskugel in einem gegebenen Oberflächenelement $d\omega$ trifft, gleich sein

$$(279) \quad \begin{cases} \tau_1 \tau_1 V \sigma^2 \cos \Theta d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_{2n} d\xi'_1 d\xi'_2 \dots \\ \dots d\xi'_{2n} du dv dw du' dv' dw' dt. \end{cases}$$

Diese Zahl der Zusammenstöße muß jedoch der Zahl von Doppelmolekülen gleich sein, die ein bestimmtes Element der

Fläche S im $4n + 9$ -dimensionalen Raume in der Zeit dt durchkreuzen, und diese Zahl wird gleich sein

$$(280) \quad \tau_2 \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} dS dt,$$

wo dS das Element der Oberfläche S ist, das Zusammenstöße der in Frage stehenden Type darstellt, und $\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$ die Geschwindigkeit in diesem Raume an dem Flächenelement dS gemessen entlang der inneren Normalen. Da die Gleichung der Fläche S durch (275) dargestellt wird, können wir offenbar annehmen, daß die Normale die kürzeste Distanz von dS nach

$$x - x' = 0, \quad y - y' = 0, \quad z - z' = 0$$

ist, und können daher schreiben

$$\varepsilon^2 = (x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2.$$

Daher

$$(281) \quad \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \frac{x - x'}{\varepsilon} \frac{\partial}{\partial t} (x - x') + \dots = l(u - u') + \dots = V \cos \Theta,$$

wo l, m, n , wie im 2. Kapitel (§ 17), die Richtungskosinus der Zentralen sind. Der Wert von dS , der Zusammenstößen der beschriebenen Art entspricht, wird offenbar gleich sein

$$(282) \quad dS = d\xi_1 \dots d\xi_{2n} du dv dw d\xi'_1 \dots d\xi'_{2n} du' dv' dw' \sigma^2 d\omega.$$

Setzen wir den Wert von $\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$ aus Gleichung (281) und für dS aus Gleichung (282) in den Ausdruck (280) ein und setzen den so erhaltenen Wert gleich dem Ausdruck (279), so erhalten wir nach Kürzung durch die gemeinsamen Faktoren

$$(283) \quad \tau_1 \tau'_1 = \tau_2.$$

Diese Gleichung liefert die Dichte τ_2 in allen Punkten an der Fläche S in dem $4n + 8$ -dimensionalen Raume, ausgedrückt durch die Dichten in Punkten des $2n + 3$ -dimensionalen Raumes.

132. Da die in dem $4n + 9$ -dimensionalen Raume dargestellten Systeme nicht der Einwirkung äußerer Kräfte unterliegen, so haben wir wie in § 85 [Gleichung (148)]

$$(284) \quad \frac{D\tau_2}{Dt} = 0,$$

wo D/Dt eine Differentiation nach der Zeit bezeichnet, wenn man der Flüssigkeit bei ihrer Bewegung folgt. Wir können nun schreiben

$$(285) \quad \frac{D\tau_2}{Dt} = \frac{d\tau_2}{dt} + \frac{\partial s}{\partial t} \frac{d\tau_2}{ds},$$

wo $d\tau_2/dt$ den Betrag des Zuwachses in einem festen Punkte bedeutet, $\partial s/\partial t$ die Geschwindigkeit längs einer Stromlinie und $d\tau_2/ds$ der Zuwachs von τ_2 pro Längeneinheit längs der Stromlinie ist. Gemäß den Gleichungen (284) und (276) reduziert sich Gleichung (285) auf

$$(286) \quad \frac{d\tau_2}{ds} = 0,$$

so daß τ_2 längs jeder Stromlinie eine Konstante sein muß.

Es mögen τ_1, τ_1' die Dichten im $2n + 3$ -dimensionalen Raume in Punkten bedeuten, die von den Phasenpunkten der beiden Molekülkomponenten bei der Bildung eines Doppelmoleküls eingenommen werden, und $\bar{\tau}_1, \bar{\tau}_1'$ die Dichten in den Phasenpunkten derselben beiden Moleküle bei der Auflösung des Doppelmoleküls. Dann sind nach Gleichung (283) $\tau_1 \tau_1'$ und $\bar{\tau}_1 \bar{\tau}_1'$ die beiden Werte von τ_2 an den beiden Enden einer einzigen Stromlinie im $4n + 9$ -dimensionalen Raume und daher nach Gleichung (286)

$$(287) \quad \tau_1 \tau_1' = \bar{\tau}_1 \bar{\tau}_1',$$

bemerkenswerterweise dasselbe Resultat wie das, welches wir auf Grund des H -Theorems des 2. Kapitels [vgl. Gleichung (21)] erhalten haben.

Da die Bewegung dynamisch reversibel ist, so können wir ebensogut annehmen, daß $\bar{\tau}_1, \bar{\tau}_1'$ die Dichten bei der Bildung und demgemäß τ_1, τ_1' die Dichten bei der Auflösung sind, und dasselbe Resultat bleibt gültig.

Daraus folgt, daß in Gleichung (277) der Abnahme von τ_1 , die durch die Bildung von Doppelmolekülen irgend einer bestimmten Art verursacht ist, durch den Zuwachs, der durch die Auflösung von Doppelmolekülen derselben Art bewirkt wird, genau das Gleichgewicht gehalten wird. Daher kann man annehmen, daß in Gleichung (277) $d\tau_1/dt$ die durch die kontinuierliche Strömung der Flüssigkeit allein verursachte Änderung ist, welche man genau so behandeln kann, wie man τ_2 behandelt hat, was zu dem Resultat führt, daß τ_1 längs jeder Stromlinie konstant bleiben muß.

133. Wir haben daher gefunden, daß die Bedingungen für eine stationäre Bewegung nach der Hypothese der doppelten Begegnungen wie folgt ausgedrückt werden können:

α) Innerhalb des $2n + 3$ -dimensionalen Raumes muß τ_1 längs jeder Stromlinie konstant sein.

β) Innerhalb des $4n + 9$ -dimensionalen Raumes muß τ_2 längs jeder Stromlinie konstant sein.

γ) An jedem Punkte der Begrenzung des $4n + 9$ -dimensionalen Raumes muß gelten

$$\tau_2 = \tau_1 \tau_1'.$$

Dazu können wir noch eine vierte Bedingung fügen:

δ) In jedem Punkte der Begrenzung des $2n + 3$ -dimensionalen Raumes (d. h. im Unendlichen) muß der Strom durch die Begrenzung verschwinden, eine Bedingung, die dafür sorgt, daß die Stationarität ohne Zuzug neuer Systeme aus dem Unendlichen erhalten bleibt.

Diese Bedingungen sind notwendig und hinreichend für stationäre Bewegung.

Dreifache und höhere Begegnungen.

134. Durch eine einfache Erweiterung der bereits erläuterten Methode kann die Möglichkeit von Begegnungen von dreifacher und höherer Ordnung behandelt werden. Um z. B. dreifache Begegnungen in Rechnung zu ziehen, denken wir uns Systeme von Dreifachmolekülen und stellen diese in einem entsprechenden Raume dar, in dem die Zahl der Dimensionen gleich $6n + 15$ sein wird, nämlich $2n + 6$ für jeden Molekülbestandteil, weniger drei für die Lage des Schwerpunktes des ganzen Systems. Ist die Dichte in diesem Raume gleich τ_3 , so haben wir als Zusatzbedingungen zu den eben gegebenen:

ε) Innerhalb des $6n + 15$ -dimensionalen Raumes muß τ_3 längs jeder Stromlinie konstant sein.

ζ) In jedem Punkte an der Begrenzung des $6n + 15$ -dimensionalen Raumes muß gelten:

$$\tau_3 = \tau_2 \tau_1.$$

135. Begegnungen von höherer Ordnung können ähnlich behandelt werden. Benutzt man τ_K zur Bezeichnung der Dichte in dem Raume von $2Kn + 6K - 3$ Dimensionen, in dem K -fache

Moleküle dargestellt werden, so lautet das vollständige System für stationäre Bewegung:

I. Längs jeder Stromlinie in dem $2Kn + 6K - 3$ -dimensionalen Raume ist

$$(288) \quad \tau_K = \text{const.}$$

II. In jedem Punkte auf der Begrenzung dieses Raumes ist

$$(289) \quad \tau_K = \tau_a \tau_b,$$

worin τ_a, τ_b sich auf die zwei Systeme von Molekülen der Ordnungen a, b beziehen, deren Begegnungen in dem besonderen System der Ordnung K enthalten sind, das in dem betrachteten Punkte dargestellt wird (daher ist immer $a + b = K$).

Sollen Begegnungen aller Ordnungen in Rechnung gezogen werden, so müssen diese Bedingungen für alle Werte von K , von $K = 1$ bis $K = \infty$, befriedigt sein. Im Falle $K = 1$ muß die Gleichung (289) so gedeutet werden, daß sie mit der Bedingung (δ) des § 133 identisch wird.

Wir bemerken, daß man, wenn diese Bedingungen für alle Werte bis zu $K = \infty$ erfüllt sind, nicht die Hypothese machen muß, daß der Radius der molekularen Wirkungssphäre im Vergleich mit der freien Weglänge klein ist. Die einzige Annahme die man dann macht, ist die, daß sich das Gas in einem Zustand der molekularen Unordnung befindet.

Lösung der Gleichungen.

136. Wie zuvor möge χ eine Funktion der Koordinaten eines Moleküls oder eines Systems von Molekülen bedeuten, derart, daß während der ungestörten Bewegung des Moleküls oder des Systems χ einen konstanten Wert behält, und daß dann, wenn zwei Moleküle oder Systeme sich zu einem neuen System kombinieren, das χ des neuen Systems gleich der Summe der χ der Komponenten ist. Etwas flüchtig ausgedrückt können wir sagen, daß wir χ so definieren, daß es zwischen den Molekülen bei einem Stoß austauschbar, jedoch im ganzen unzerstörbar sein soll.

Man sieht dann, daß eine Lösung der Gleichungen (288) und (289) lautet:

$$(290) \quad \log \tau_K = \sum_K \chi \dots (K = 1, 2, \dots \infty),$$

wo $\sum_K \chi$ der Wert von χ für ein K -faches Molekül ist, das nach Definition gleich der Summe der χ der K -Molekülbestandteile ist. Sind χ_1, χ_2 alle möglichen Werte von χ , dann lautet die allgemeine Lösung

$$(291) \quad \log \tau_K = \sum_K (A_1 \chi_1 + A_2 \chi_2 + \dots).$$

Was die Anzahl und die Bedeutung der χ betrifft, so ist die Sachlage genau so wie in § 106; und aus den dort angegebenen Gründen können wir in einem Gase, das keine Massenbewegung besitzt, alle außer acht lassen, mit Ausnahme von

$$\begin{aligned} \chi_1 &= 1, \\ \chi_2 &= E, \end{aligned}$$

der Energie des Moleküls.

Daher werden die Lösungen lauten

$$(292) \quad \begin{cases} \tau_1 = A e^{-2 h E}, \\ \tau_2 = A^2 e^{-2 h (E + E' + W)}, \\ \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ \tau_K = A^K c^{-2 h (\sum_K E + W)}, \end{cases}$$

worin E, E' , die Energien der einzelnen Moleküle sind und W die potentielle Energie der zwischen den Molekülen wirkenden intermolekularen Kräfte, die nicht in E und E' enthalten ist.

Diese Lösung stimmt mit der des § 117 überein, und aus ihr folgt die Gleichverteilung ohne weiteres.

Vergleich der beiden vorstehenden Methoden.

137. Wir haben nun dasselbe Resultat erzielt wie das, welches in Maxwells Behandlung der Gleichverteilung herausgekommen ist, jedoch anstatt wie er die Ergodenhypothese anzunehmen, haben wir die Annahme der molekularen Unordnung gemacht, oder genauer, wir haben angenommen, daß die Zahl der Zusammenstöße einer gegebenen Art durch den Ausdruck (279) dargestellt wird. Es ist unendlich wahrscheinlich, jedoch nicht sicher, daß dieser Ausdruck genau ist, so daß es unendlich wahrscheinlich, aber nicht sicher ist, daß (292) die Lösung für den stationären Zustand sein wird. Das ist aber genau dasselbe Resultat, das wir vorher erhalten hatten.

138. Es ist interessant, daß sich die Notwendigkeit, Maxwells Behandlung durch eine Annahme dieser Art zu ergänzen, a priori hätte voraussagen lassen.

Dies folgt aus der Tatsache, daß das Problem ein „statistisches“ ist, und nicht ein dynamisches der gewöhnlichen Art. Wir können gemäß dem angenommenen Gebrauch sagen, daß ein dynamisches Problem ein Problem der statistischen Mechanik ist, wenn die Daten und die Objekte der Untersuchung nicht die wirklichen Werte der verschiedenen Koordinaten, sondern das Verteilungsgesetz dieser Koordinaten sind. Da die Daten eines Problems der statistischen Mechanik die dynamischen Koordinaten des Systems nicht vollkommen festlegen, diskutieren wir bei einem Problem der statistischen Mechanik eine unendliche Zahl verschiedener Systeme auf einmal und ohne sie untereinander zu unterscheiden. Die Bewegung dieser Systeme wird naturgemäß im Laufe der Zeit divergieren. Es kann sein, daß nach der Bewegung eine einzige statistische Bestimmung angegeben werden kann, die alle Systeme mit Ausnahme eines unendlich kleinen Bruchteils umfaßt. In diesem Falle können wir sagen, daß wir eine Lösung des Problems gefunden haben. Es ist unmöglich, daß man eine Lösung erhält, die alle Systeme umfaßt aus dem Grunde, weil, selbst wenn das Anfangssystem statistisch völlig bestimmt worden ist, es noch immer eine unendliche Zahl unbestimmter Variablen gibt; und wenn wir diesen geeignete Werte erteilen, können wir irgend eine gewählte unendliche Zahl von Beziehungen zwischen den Koordinaten des Endresultates erhalten, und können daher bewirken, daß dieses Endresultat mit einer einzigen statistischen Bestimmung im Widerspruch steht. Es ist daher klar, daß ein statistisches Problem immer ein Element der Ungewißheit in seiner Endlösung enthalten muß, obschon im Hinblick auf die unendliche Zahl der Variablen diese Ungewißheit durch eine unendlich kleine Fehlerwahrscheinlichkeit dargestellt werden kann: in der früher gebrauchten Terminologie wird es „unendlich wahrscheinlich“ sein, daß das Resultat richtig ist.

Wir haben gefunden, daß die Annahme der molekularen Unordnung andererseits zu einem bestimmten definierten Resultat führt, und nicht bloß zu einem unendlich wahrscheinlichen. Dieser Umstand setzt uns auch noch in den Stand, etwas über die innere Bedeutung dieser Annahme auszusagen. Wir sehen

sogleich, daß die Annahme darauf basiert, daß die Systeme, auf die sie sich bezieht, in jedem Augenblick eine definierte statistische Bestimmung besitzen. Sie schließt daher gerade jene Systeme aus, welche als unendlich kleiner Bruchteil des Ganzen die statistische Bestimmung, der die Mehrzahl unterliegt, verletzen. Mit anderen Worten, sie enthält, daß jedes in Betracht gezogene System die statistische Bestimmung der Mehrzahl besitzt, und daher naturgemäß zu einem bestimmten Resultat führt, anstatt zu einem bloß unendlich wahrscheinlichen.

Was Maxwells Behandlung der Gleichverteilung betrifft, so dürfte das Besagte genügen, um zu zeigen, daß wir niemals zu absoluter Sicherheit gelangen können, wenn wir uns statistisch mit einem Gase beschäftigen; es ist daher unmöglich, ein bestimmtes Resultat zu erzielen, wenn nicht ein Schlupfloch in die Prämissen, mit denen wir arbeiten, eingeführt worden ist, durch das wir der absoluten Sicherheit entschlüpfen können.

6. Kapitel.

Physikalische Eigenschaften: Temperatur, Druck usw.

Temperatur.

139. Die vorhergehenden Kapitel enthielten eine leidlich vollkommene Untersuchung der statistisch-dynamischen Eigenschaften der betrachteten Systeme. Es ergibt sich für uns nun die Aufgabe, diese Eigenschaften, die bis dahin meist vollständig in rein mathematischer Sprache ausgedrückt worden waren, mit den Worten der physikalischen Begriffe: Temperatur, Druck usw. zu interpretieren. Wir wollen zuerst die Hauptresultate, die wir erhalten haben, zusammenfassen und wiederholen.

In § 93 behandelten wir ein System von sehr allgemeiner Natur, und es wurde dort gezeigt, daß das Hinzufügen einer Größe dQ von außen zu dem System bestimmte Änderungen an dem System bewirkt. Es wurde ferner gezeigt, daß für alle Änderungen dieser Art die Größe $k dQ$ ein vollständiges Differential sein müsse, wo k eine rein mathematische Größe ist, die durch die Konstanten und Variablen des Systems definiert wurde.

Aus der Thermodynamik ist es bekannt, daß dQ/T unter denselben Bedingungen ein vollständiges Differential sein muß, wo T die absolute Temperatur in der thermodynamischen Skala ist. Dies berechtigt uns noch nicht, k mit $1/T$ zu identifizieren, wir haben jedoch bewiesen (§ 96), daß eine Relation von der Form $k = 1/RT$ bestehen müsse, wo R eine universelle Konstante ist. Auf diesem Wege wird der physikalische Begriff der Temperatur eingeführt und mit den rein mathematischen Begriffen, mit denen wir uns bis dahin beschäftigt haben, verkettet.

140. Die nächste Stufe in der physikalischen Entwicklung betreten wir in dem Beweis (§ 100) der Gleichungen

$$(293) \quad E_1 = \frac{1}{2}sRT, \quad E_2 = \frac{1}{2}tRT \text{ usw.},$$

wo E_1 ein Teil der Gesamtenergie ist, der durch s quadratische Glieder in dem allgemeinen Ausdruck für die Energie dargestellt wird, und ähnlich E_2 die durch t quadratische Glieder dargestellte Energie usw. Diese Gleichungen sind nur dann richtig, wenn $s, t \dots$ sehr große Zahlen sind, doch sind wir berechtigt das Resultat in der Form auszusprechen, daß die mittlere Energie jedes quadratischen Gliedes gleich $\frac{1}{2}RT$ ist. Dieses Ergebnis ist als die Gleichverteilung der Energie bekannt. Es verknüpft die physikalischen Begriffe von Energie und Temperatur und gibt der universellen Gaskonstanten R eine physikalische Bedeutung.

Wir betrachten irgendwelche N gleiche Einheiten (Moleküle, Atome usw.) des betrachteten Systems. In der Gesamtenergie des ganzen Systems wird es stets $3N$ quadratische Glieder von der Form

$$(294) \quad \sum_1^N \frac{1}{2}m(u^2 + v^2 + w^2)$$

geben, welche die kinetische Energie der Translation der $3N$ Einheiten darstellen. Diese Energie möge mit dem E_1 von Gleichung (293) identifiziert werden. Dann muß s gleich $3N$ gesetzt werden und es gilt die Gleichung

$$(295) \quad \sum_1^N \frac{1}{2}m(u^2 + v^2 + w^2) = \frac{3}{2}NRT.$$

Der Wert des Ausdruckes (294) kann jedoch noch in einer anderen Weise berechnet werden. Wir haben im letzten Kapitel

gesehen, daß, gleichviel wie kompliziert auch das System sein mag, das Gesetz der Verteilung der Geschwindigkeitskomponenten u, v, w stets das gleiche ist wie in dem einfachen im 2. Kapitel besprochenen Falle, nämlich das Maxwell'sche Gesetz

$$A e^{-hm(u^2 + v^2 + w^2)} du dv dw.$$

Daher wird in dem zusammengesetzten System der Mittelwert von $u^2 + v^2 + w^2$ für alle N -Einheiten gleich sein $\frac{3}{2hm}$ wie in Gleichung (45) und der Wert des Ausdruckes (294) wird daraus durch Multiplikation mit $\frac{1}{2}mN$ hervorgehen. Daher haben wir

$$(296) \quad \sum_1^N \frac{1}{2} m (u^2 + v^2 + w^2) = \frac{3}{4h} N,$$

und wenn wir diesen Wert mit dem durch Gleichung (295) gegebenen vergleichen, so folgt

$$(297) \quad \frac{1}{2h} = RT.$$

Wir sehen also, daß der Mittelwert jedes quadratischen Gliedes in der Energie, der, wie wir bereits gesehen haben, gleich $\frac{1}{2}RT$ ist, nun auch gleich $\frac{1}{4}h$ ist, was eine physikalische Interpretation für die Größe h darstellt, die als mathematischer Faktor bereits in dem Verteilungsgesetz aufgetreten ist.

141. Um zusammenzufassen: wenn wir den Mittelwert von u^2 für eine Anzahl von Gliedern, jedes mit der Masse m , mit \bar{u}^2 bezeichnen, so haben wir

$$(298) \quad \frac{1}{2} m \bar{u}^2 = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{1}{2} m \bar{w}^2 = \frac{1}{4} h = \frac{1}{2} RT,$$

und die mittlere kinetische Energie der Translation irgend einer einzelnen Einheit ist gegeben durch

$$(299) \quad \frac{1}{2} m (\bar{u}^2 + \bar{v}^2 + \bar{w}^2) = \frac{1}{2} m C^2 = \frac{3}{4} h = \frac{3}{2} RT.$$

Diese Gleichungen stellen vielleicht die einfachste Deutung der Temperatur in der kinetischen Theorie dar. Es ist von größter Bedeutung, zu bemerken, daß für die kinetische Theorie die Temperatur ein statistischer Begriff ist; es ist sinnlos, von der Temperatur eines einzelnen Moleküls zu sprechen.

Ausgleich der Temperatur.

142. Die fundamentale Notwendigkeit des Bestehens einer Beziehung zwischen h und T wird klar, wenn man den Weg betrachtet, auf dem die Größe h in das Verteilungsgesetz eingeführt wurde. Man wird sich erinnern, daß zuerst h in jedem Falle als unbestimmter Faktor erschienen ist, mit dem die Energiegleichung des Systems multipliziert war. Verschiedene Werte von h müssen demgemäß verschiedene Werte der Gesamtenergie darstellen, was dasselbe ist, wie wenn man sagt, daß verschiedenen h verschiedene Temperaturen entsprechen.

In § 113 leiteten wir das Gesetz für die Verteilung einer Mischung zweier verschiedener Arten von Molekülen ab; wir fanden, daß die Größe h notwendigerweise für die beiden Arten von Molekülen gleich groß sein muß: wir sehen nun, daß die physikalische Deutung davon einfach so lautet, daß die Temperaturen der beiden Gasarten gleich sein müssen. Hätten die Gase anfangs verschiedene Temperaturen gehabt, so würden sie schließlich einen normalen oder Endzustand erreichen, in dem die Verteilungsgesetze des § 113 Geltung haben; der Wert von h würde für die zwei Substanzen derselbe sein und daher würden schließlich die Temperaturen gleich sein. Der Prozeß der Erreichung des Normalzustandes würde also physikalisch von einem Prozeß des Ausgleichs der Temperatur begleitet werden.

Die Entwicklung des § 113 benötigt in keiner Weise, daß die beiden Scharen von Molekülen zwei wirklich vermischten Gasen angehören; sie können vielmehr Moleküle (oder Atome) von irgend einem Gase oder festen Körper sein: die zwei Substanzen können entweder wirklich vermischt oder in Berührung oder gänzlich getrennt sein. Damit das mathematische Resultat eintreffe, ist es nur nötig, daß es der Energie möglich sein muß, von einer Substanz zur anderen zu fließen. Ist dies der Fall, dann gibt es nur eine Energiegleichung für das ganze System und so nur einen Wert von h : daher muß also schließlich der Temperatúrausgleich erfolgen. Wenn andererseits die Energie von der einen Substanz oder dem einen Teile des ganzen Systems zu dem anderen nicht fließen kann, so wird es mehr als eine Energiegleichung geben, nämlich eine für jeden Teil des Systems und daher mehr als einen Wert von h , und mehr als eine Temperatur im Endzustand.

Im nächsten Kapitel werden wir den Vorgang des Temperaturausgleiches vom Gesichtspunkt der Thermodynamik und der Entropie betrachten.

Berechnung des Druckes in einem idealen Gase.

Unendlich kleine Moleküle.

143. Es gibt im großen und ganzen zwei Wege, den Druck eines Gases in unsere Rechnungen einzuführen, die analog den zwei Wegen sind, das Verteilungsgesetz zu bestimmen. Die Methode, die zuerst betrachtet werden soll, ist auf die allgemeine Dynamik begründet; die zweite Methode, die in § 146 dargestellt ist, beruht auf der Vorstellung der einzelnen Zusammenstöße zwischen den Gasmolekülen und der Oberfläche, auf welche, wie wir annehmen, der Druck ausgeübt wird. Zunächst geben wir die einfache Entwicklung entsprechend dem Falle wieder, in dem angenommen wird, daß die Moleküle unendlich klein sind und aufeinander Kräfte ausüben, die nur dann nicht vernachlässigbar klein sind, wenn die Moleküle einander sehr nahe kommen.

Berechnung des Druckes nach der Methode der allgemeinen Dynamik.

144. Für ein Gas oder irgend eine andere Vereinigung ähnlicher Einheiten, erhielten wir in § 110 die Gleichung

$$(300) \quad \rho = \rho_0 e^{-2hmV},$$

wo ρ die Dichte des Gases in irgend einem Punkte und V das Potential eines äußeren Kraftfeldes im selben Punkte ist, so daß mV die potentielle Energie eines Moleküls der Masse m ist.

Der Druck p ist mit der Dichte ρ durch das bekannte System der hydrostatischen Gleichungen

$$(301) \quad \frac{\partial p}{\partial x} = -\rho \frac{\partial V}{\partial x}, \text{ usw.}$$

verbunden.

Setzen wir für ρ aus Gleichung (300) ein, so wird daraus

$$(302) \quad \frac{\partial p}{\partial x} = -\rho_0 e^{-2hmV} \frac{\partial V}{\partial x},$$

was integriert

$$(303) \quad p = \frac{1}{2hm} \rho_0 e^{-2hmV} = \frac{\rho}{2hm}$$

gibt, wobei die Integrationskonstante gleich Null gesetzt ist, da p mit ϱ verschwinden muß.

Benutzen wir die Gleichungen $\frac{\varrho}{m} = \nu$ (§ 11) und $\frac{1}{2}h = RT$ [Gleichung (297)], so kann die eben gefundene Gleichung in die einfachere Gestalt

$$(304) \quad p = \frac{\nu}{2h} = \nu RT$$

gebracht werden, die den Druck durch die Dichte und die Temperatur ausdrückt.

145. Gasgemisch. Für ein Gasgemisch ist die Gesamtdichte ϱ , die in der Gleichung (301) vorkommt, die Summe der Partialdichten der verschiedenen Gasbestandteile. Aus Gleichung (302) wird also

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -(\varrho_0 e^{-2hmV} + \varrho' e^{-2hm'V} + \dots) \frac{\partial V}{\partial x},$$

was nach Ausführung der Integration

$$p = \frac{\varrho}{2hm} + \frac{\varrho'}{2hm'} + \dots$$

oder wieder wie in Gleichung (304)

$$(305) \quad p = \frac{\nu + \nu' + \dots}{2h} = (\nu + \nu' \dots) RT$$

liefert.

Die physikalische Deutung dieser Gesetze sowohl, als ihre Erweiterung auf die Fälle, in welchen die einfachen Annahmen, auf denen sie beruhen, nicht mehr gültig sind, soll für eine spätere Diskussion aufgespart bleiben. Inzwischen wollen wir sehen, wie man dieselben Gesetze durch eine Berechnung des Druckes ausrechnen kann, der auf die Begrenzung eines Gefäßes durch die Stöße der Moleküle ausgeübt wird, die mit dieser Begrenzung zusammenstoßen.

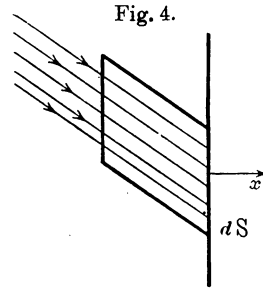
Bestimmung des Druckes nach der Methode der Zusammenstöße.

146. In Fig. 4 sei dS ein Element der Begrenzung eines Gefäßes, das das Gas enthält. Die Richtung der Normalen auf dS wählen wir zweckmäßig als x -Achse.

Es mögen ν Moleküle in der Volumeneinheit des Gases enthalten sein und wir wollen annehmen, daß diese in Klassen eingeteilt sind, so daß alle Moleküle in irgend einer Klasse annähernd dieselben Geschwindigkeiten haben, sowohl was die Größe, als auch was die Richtung betrifft. ν_1, ν_2, \dots seien die Zahlen der Moleküle in diesen Klassen, so daß $\nu_1 + \nu_2 + \dots = \nu$.

u_1, v_1, w_1 mögen die Komponenten der Geschwindigkeit der Moleküle der ersten Klasse bezeichnen. Wir können diese Moleküle als einen Hagelschauer von Molekülen der Dichte ν_1 pro Volumeneinheit ansehen, in dem sich jedes Molekül mit der gleichen Geschwindigkeit bewegt.

Jene Moleküle dieses Hagelschauers werden dS in einem Zeitintervall dt treffen, die zu Beginn dieses Intervalls innerhalb eines gewissen kleinen Zylinders im Innern des Gefäßes liegen (siehe Fig. 4). Der Querschnitt dieses Zylinders



ist dS , seine Höhe ist $u_1 dt$, so daß sein Volumen gleich ist $u_1 dt dS$. Die Anzahl dieser Moleküle ist demnach $\nu_1 u_1 dt dS$.

Vor dem Stoße hatte jedes dieser Moleküle ein Moment normal zu der Begrenzung vom Betrag $m u_1$, so daß normal zur Begrenzung das Moment der ganzen Gruppe von Molekülen, die wir betrachten, gleich war $m \nu_1 u_1^2 dS dt$. Summieren wir über alle diese Hagelschauer von Molekülen, welche die Fläche dS in der Zeit dt treffen, so finden wir, daß das Gesamtmoment dieser Schauer senkrecht zur Begrenzung gleich

$$m dS dt \sum \nu_1 u_1^2$$

ist, wo sich die Summation über alle Klassen von Molekülen erstreckt, für die u positiv ist.

Dieses resultierende Moment muß sich, da sich das Gas im stationären Zustand befindet, beim Stoße genau umkehren. Die Änderung des Momentes, das durch den Druck $p dS$ auf die Fläche dS in der Zeit dt hervorgebracht ist, wird demgemäß sein

$$(306) \quad p dS dt = 2 m dS dt \sum \nu_1 u_1^2.$$

Der Wert von $\sum \nu_1 u_1^2$ ist gleich der Summe der Werte von u^2 für alle Moleküle in der Volumeneinheit, für die u positiv ist

und diese ist offenbar gleich $\frac{1}{2} \nu \bar{u}^2$. Gleichung (306) kann also in der Form

$$(307) \quad p = m \nu \bar{u}^2 = \rho \bar{u}^2$$

geschrieben werden.

Wir haben gesehen (§ 141), daß

$$(308) \quad m \bar{u}^2 = m \bar{v}^2 = m \bar{w}^2 = \frac{1}{3} m C^2 = R T,$$

so daß Gleichung (307) die Form annimmt

$$(309) \quad p = \frac{1}{3} \rho C^2 = \nu R T.$$

Aus Gleichung (299) ersieht man, daß die gesamte kinetische Energie der Translation in der Volumeneinheit gleich ist $\frac{3}{2} \nu R T$. Aus Gleichung (309) folgt also:

Der Druck in einem idealen Gase ist gleich zwei Dritteln der kinetischen Energie der Translation der Moleküle pro Volumeneinheit.

Die zweite Formel für p ist identisch mit der Formel (304), die wir bereits oben erhalten haben. Bevor wir ihre physikalische Bedeutung diskutieren, möge bemerkt werden, daß im Falle eines Gasgemisches die Summation der Gleichung (306) über alle Typen von Molekülen ausgedehnt werden muß, so daß das Endresultat an Stelle von Gleichung (309) lautet:

$$(310) \quad p = (\nu + \nu' + \dots) R T,$$

was mit Formel (305) übereinstimmt.

Enthält ein Volumen v eines homogenen Gases im ganzen N Moleküle, dann ist $(\nu + \nu' + \dots)v = N$, und die Gleichungen (309) und (310) können zu der einzigen äquivalenten Gleichung

$$(311) \quad p v = N R T$$

zusammengefaßt werden.

Bevor wir diese Berechnung verlassen, machen wir noch darauf aufmerksam, daß es nicht notwendig war, irgend eine Annahme darüber zu machen, auf welche Weise Momente und Geschwindigkeiten über die verschiedenen Hagelschauer nach der Reflexion von der Begrenzung verteilt sind.

Knudsen machte die Annahme, daß die Richtungen der Bewegung nach dem Stoße ohne irgend eine Beziehung zu den Richtungen der Bewegung vor dem Stoße verteilt sind, und daß die Zahl derer, die einen Winkel θ mit der Normalen auf die Oberfläche einschließen, proportional zu $\cos \theta d \theta$ ist. Aus dieser

Annahme leitet er gewisse Eigenschaften ab, die, wie man gefunden hat, in guter Übereinstimmung mit Beobachtungen an Gasströmungen stehen. Diese Annahme wurde auch von R. W. Wood¹⁾ geprüft, der findet, daß sie sehr gut mit dem Experiment übereinstimmt. Das genaue Gesetz der Reflexion ist, obschon unwesentlich für die Berechnung des Normaldruckes, doch von Bedeutung, wenn Tangentialspannungen berechnet werden sollen, wie bei der Strömung von Gasen durch Röhren.

Physikalische Gesetze.

147. Wir können nun sehen, daß die erhaltenen Formeln für den Druck alle bekannten Gasgesetze in sich enthalten.

Das Gesetz von Avogadro. Man sieht, daß der Wert von N nach Gleichung (311) gleich ist pV/RT , eine Größe, die bloß von dem physikalischen Zustand des Gases, nicht aber von der Struktur seiner Moleküle abhängt. Daher gilt das Gesetz von Avogadro:

Zwei verschiedene Gase oder Gasgemische enthalten bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke gleiche Anzahlen von Molekülen im gleichen Volumen.

Die Anzahl der Moleküle im Kubikzentimeter eines Gases bei normalem Drucke und normaler Temperatur, wurde bereits früher (§ 8) mit $N_0 = 2,705 \cdot 10^{19}$ angenommen.

Das Gesetz von Dalton. Formel (310) zeigt, daß der Druck in einem Gasgemisch gleich der Summe einer Anzahl einzelner Beiträge ist, und zwar je eines von jedem Gase. Dies stimmt mit dem Daltonschen Gesetz überein:

Der von einem Gasgemisch ausgeübte Druck ist gleich der Summe der einzeln von den verschiedenen Komponenten des Gemisches ausgeübten Drucke.

Die Gesetze von Boyle und Charles. Ohne weiteres enthalten die Gleichungen (309) und (311) die Gesetze von Boyle und Charles:

Der Druck eines Gases ist proportional seiner Dichte, solange die Temperatur ungeändert bleibt, und er ist, proportional seiner Temperatur, solange das Volumen ungeändert bleibt.

¹⁾ Phil. Mag. 30, 300 (1915); siehe auch ebenda 32, 364 (1916).

148. Die verschiedenen Gesetze, die von der Theorie vorausgesagt worden sind, und die, wie man gefunden hat, durch die experimentellen Gesetze des letzten Abschnittes bestätigt werden, sind in der Tat richtig bloß innerhalb der Grenzen, die durch die gemachten Annahmen gezogen sind. Die hauptsächlichste dieser Annahmen bestand darin, daß die Moleküle (oder die anderen Einheiten, durch die der Druck ausgeübt wird) so klein sind, daß sie als Punkte gemessen an der Skala der intermolekularen Distanzen betrachtet werden können. Man kann also die Gesetze am besten als ideale ansehen, für welche die Bedingungen niemals absolut genau erfüllt sein können, die jedoch sehr annähernd in einem sehr verdünnten Gase erfüllt sind. Ein imaginäres Gas, in dem die Moleküle im Vergleich mit den anderen vorkommenden Distanzen so kleine Dimensionen haben, daß man sie als Punkte ansehen kann, nennen wir ein ideales Gas. Die vorstehenden Gesetze treffen also stets für ein ideales Gas zu; für reale Gase werden sie mit verschiedenen Genauigkeitsgraden gültig sein, wobei die Genauigkeit der Annäherung von dem Grade abhängen wird, mit dem sich das Gas dem idealen Gaszustand annähert.

149. Was die erste Methode betrifft, den Druck zu bestimmen (§ 144), so war es für die Entwicklung keineswegs nötig, anzunehmen, daß das Medium gasförmig sei, obgleich die resultierenden Gesetze von Dalton, Boyle und Charles gewöhnlich bloß auf Gase bezogen werden. Es ist jedoch klar, daß diese Gesetze sich mit einem Annäherungsgrad, der bloß davon abhängen wird, wie nahe die eben erwähnten Annahmen der Wahrheit kommen, auf jede Substanz anwenden lassen müssen.

In der Tat hat man gefunden, daß die Gesetze (wie es ja auch sein muß) für den osmotischen Druck von verdünnten Lösungen richtig sind. Auf die zwischenmolekularen Kräfte zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und jenen der gelösten Substanz kann man durch den dem V in der Entwicklung des § 144 zuzuteilenden Wert Rücksicht nehmen, und die Kräfte zwischen Paaren von Molekülen des Gelösten können vernachlässigt werden, wenn die Lösung genügend verdünnt ist.

Auf ähnliche Weise kann man den obigen Begriff auf den Druck anwenden, der von freien Elektronen ausgeübt wird, die sich in den Zwischenräumen eines festen Leiters umherbewegen,

und ebenso auf den Druck, der von einer „Atmosphäre“ von Elektronen ausgeübt wird, die einen heißen festen Körper umgeben. Von jedem dieser Drucke p können wir annehmen, daß er durch die Formel (309) dargestellt wird, wo ν die Anzahl der freien Elektronen in der Volumeneinheit ist¹⁾.

Numerische Berechnung von Geschwindigkeiten.

150. Wir haben gesehen, daß Druck und Dichte in einem Gase durch die Beziehung

$$(312) \quad p = \frac{1}{3} \rho C^2$$

verknüpft sind, wo (vgl. § 30) C eine Geschwindigkeit ist, die 1,086 mal so groß ist als \bar{c} , die mittlere Geschwindigkeit aller Moleküle, oder, anders ausgedrückt, so gewählt ist, daß C^2 gleich ist \bar{c}^2 , dem Mittelwert von c^2 für alle Moleküle in dem Gase.

Wir haben ferner die Beziehung gefunden:

$$(313) \quad C^2 = \frac{3 R T}{m},$$

die zeigt, daß C proportional der Quadratwurzel der absoluten Temperatur und für verschiedene Gase umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus dem Molekulargewicht ist.

151. Sobald korrespondierende Werte von p und ρ für irgend ein Gas bekannt sind, können wir den Wert von C aus der Gleichung (312) bestimmen.

So ist z. B. die Masse eines Liters Sauerstoff bei 0° C und dem Normaldruck von $1,01323 \cdot 10^6$ dyn/cm² gleich 1,429 00 g. Daher haben wir für Sauerstoff bei 0° C als korrespondierende Werte

$$p = 1,01323 \cdot 10^6, \quad \rho = 1,42900 \cdot 10^{-3},$$

und Gleichung (312) liefert uns nun den Wert von C für Sauerstoff bei 0° C:

$$C = 461,2 \text{ m/sec.}$$

Bei 0° C ist der Wert von T gleich 273,1 (siehe § 8), womit Gleichung (313) uns für Sauerstoff den Wert

$$R/m = 259,6 \cdot 10^4$$

liefert.

¹⁾ Siehe Richardson, The Electron Theory of Matter, S. 445, 468 u. f.

Aus diesem Werte von R/m für Sauerstoff können wir den Wert von R/m für irgend eine andere Substanz berechnen, und Gleichung (313) liefert uns dann C und \bar{c} für eine beliebige Temperatur. In dieser Weise ist die folgende Tabelle berechnet worden.

Gas (oder andere Substanz)	Molekular- gewicht (0 = 16)	$\frac{R}{m}$	C cm/sec bei 0° C	\bar{c} cm/sec bei 0° C
Wasserstoff	2,016	$4127 \cdot 10^4$	$1839 \cdot 10^2$	$1694 \cdot 10^2$
Helium	4	$2077 \cdot 10^4$	$1310 \cdot 10^2$	$1207 \cdot 10^2$
Wasserdampf . . .	18,016	$462 \cdot 10^4$	$615 \cdot 10^2$	$565 \cdot 10^2$
Neon	20,15	$412 \cdot 10^4$	$584 \cdot 10^2$	$538 \cdot 10^2$
Kohlenmonoxyd . .	28	$297 \cdot 10^4$	$493 \cdot 10^2$	$454 \cdot 10^2$
Stickstoff	28	$297 \cdot 10^4$	$493 \cdot 10^2$	$454 \cdot 10^2$
Äthylen	28	$297 \cdot 10^4$	$493 \cdot 10^2$	$454 \cdot 10^2$
Stickoxyd	30	$277 \cdot 10^4$	$476 \cdot 10^2$	$438 \cdot 10^2$
Sauerstoff	32	$260 \cdot 10^4$	$461 \cdot 10^2$	$425 \cdot 10^2$
Argon	39,91	$208 \cdot 10^4$	$431 \cdot 10^2$	$380 \cdot 10^2$
Kohlendioxyd . . .	44	$189 \cdot 10^4$	$393 \cdot 10^2$	$362 \cdot 10^2$
Stickoxydul	44	$189 \cdot 10^4$	$393 \cdot 10^2$	$362 \cdot 10^2$
Krypton	82,9	$100 \cdot 10^4$	$286 \cdot 10^2$	$263 \cdot 10^2$
Xenon	130,2	$64 \cdot 10^4$	$228 \cdot 10^2$	$210 \cdot 10^2$
Quecksilberdampf	200	$41 \cdot 6^4$	$185 \cdot 10^2$	$170 \cdot 10^2$
Luft	—	$[287 \cdot 10^4]$	$485 \cdot 10^2$	$447 \cdot 10^2$
Freies Elektron . .	1/1835 (H = 1)	$1,515 \cdot 10^{11}$	$1,114 \cdot 10^7$	$1,026 \cdot 10^7$

Wir haben gesehen, daß für Sauerstoff $R/m = 259,6 \cdot 10^4$ ist, während der Wert von m nach § 8 gleich $52,83 \cdot 10^{-24}$ g ist. Daher durch Multiplikation

$$(314) \quad R = 1,372 \cdot 10^{-16}.$$

Diese Größe ist eine universelle Konstante, die nur von der besonderen angewendeten Temperaturskala abhängt. Man wird sich erinnern, daß $3/2 R$ die kinetische Energie der Translation irgend eines Moleküls bei einer Temperatur von 1° absolut bedeutet [vgl. Gleichung (299)].

Diese Größe $3/2 R$ wird manchmal mit α bezeichnet, so daß αT die kinetische Energie der Translation eines Moleküls (oder freien Atoms oder Elektrons) bei einer Temperatur von T Grad absolut ist. Der Wert von α ist

$$(315) \quad \alpha = 3/2 R = 2,058 \cdot 10^{-16}.$$

Andere numerische Werte, die oftmals von Nutzen sind, lauten:

$$R T_0 = 3,747 \cdot 10^{-14}, \quad \alpha T_0 = 5,620 \cdot 10^{-14},$$

wo $T_0 = 273,1^{\circ}$ (Zentigrade) ist, also die Temperatur des schmelzenden Eises (0° C).

Wir dürfen nicht übersehen, daß die Genauigkeit dieser Bestimmungen von R , α usw. nicht größer ist als die unserer Abschätzung der Avogadroschen Zahl, für die wir den Wert $N_0 = 2;705 \cdot 10^{19}$ angenommen haben.

152. Wir haben nun, was quantitative Messungen betrifft, zum erstenmal in den Mechanismus der Molekularbewegung von Gasen Einblick gewonnen. Die Größenordnung der Molekulargeschwindigkeiten hätte jedoch ohne wirkliche detaillierte Rechnung vorausgesagt werden können.

Wenn z. B. das Gas durch ein kleines Loch des Gefäßes in ein Vakuum ausströmen kann, so ist die Geschwindigkeit der Ausströmung identisch mit den Geschwindigkeiten der individuellen Moleküle, die ohne diese Öffnung gewöhnliche Molekulargeschwindigkeiten im Innern des Gefäßes gewesen wären. Die mittlere Molekulargeschwindigkeit muß also mit der Geschwindigkeit der Ausströmung des mittleren Gasstromes vergleichbar sein, und es ist bekannt, daß diese von der Größenordnung der Geschwindigkeiten ist, die in der letzten Spalte der Tabelle auf der vorigen Seite verzeichnet sind.

Ferner muß eine Störung in einem Punkte eines Gases einen Effekt an den Molekülen in seiner unmittelbaren Nachbarschaft hervorrufen. Wenn diese Moleküle mit jenen in der nächsten Gasschicht zusammenstoßen, so wird der Effekt dieser Störung in diese Schicht hineingetragen und so unbegrenzt weiter. So treten die Moleküle als Botenträger des Effekts irgend einer Störung auf, so daß die Störung sich im ganzen mit einer Geschwindigkeit ausbreitet, die mit der mittleren Geschwindigkeit der Molekularbewegung vergleichbar ist, genau so wie z. B. eine Nachricht, die durch Botenstafetten weiterverbreitet wird, sich mit einer Geschwindigkeit verbreitet, die mit dem Mittelwert der Geschwindigkeit der Fortbewegung der Boten vergleichbar ist. Die Ausbreitung einer Störung in einem Gase ist jedoch nichts anderes als der Durchgang einer Schallwelle, und in der Tat ist die Schallgeschwindigkeit mit den in der Tabelle enthaltenen Werten von C vergleichbar.

Schallgeschwindigkeit.

153. Es ist leicht, eine genaue Formel für die Schallgeschwindigkeit zu finden. Denn wenn a diese Geschwindigkeit ist, so gilt die bekannte Formel

$$a^2 = \gamma \frac{p}{\rho},$$

worin γ das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen des betrachteten Gases ist (vgl. § 243). Setzen wir für p seinen Wert $\frac{1}{3}\rho C^2$ ein, so liefert diese Gleichung

$$a = \sqrt{\frac{1}{3}\gamma C}.$$

Für zweiatomige Gase bei gewöhnlichen Temperaturen ist $\gamma = \frac{7}{5}$, so daß für diese Gase

$$(316) \quad a = 0,683 C = 0,742 \bar{c}$$

ist, was die wahre Relation zwischen der Schallgeschwindigkeit und den Geschwindigkeiten C und \bar{c} darstellt.

Zum Beispiel gibt die Tabelle für Luft bei 0°C $C = 485 \text{ m/sec}$, woraus Formel (316) $a = 331,3 \text{ m/sec}$ für die Schallgeschwindigkeit in der Luft berechnen läßt, was dem wahren Werte sehr nahe kommt.

Ausströmungsgeschwindigkeit von Gasen.

154. Es ist ebenso leicht möglich, eine genaue Formel für den Betrag der Ausströmung eines Gases zu finden. Wir wollen uns vorstellen, daß das Element dS in Fig. 4 (S. 149) eine Falltür bildet, die man in jedem Augenblick öffnen kann. Wenn diese Falltür offen ist, wird das Gas durch die Öffnung dS ausströmen, und wir haben die Erscheinung der Ausströmung durch eine kleine Öffnung vor uns.

Wir denken uns die verschiedenen Moleküle im Innern des Gefäßes in Hagelschauer von Molekülen eingeteilt, die sich mit gleichen Geschwindigkeiten bewegen, wie in § 146. Die Anzahl der Moleküle irgend eines bestimmten Hagelschauers, sagen wir des ersten, der durch die Öffnung dS in der Zeit dt hindurchströmt, wird offenbar ebenso groß sein wie die Zahl derer, die auf das Element dS der Begrenzung aufgefallen wären, wenn die Falltür geschlossen geblieben wäre. Sie ist daher gleich $u_1 v_1 dt dS$, wie in § 146.

Der Betrag der Ausströmung, gemessen in Masse pro Zeiteinheit, ist also gleich

$$(317) \quad \sum u_1 v_1 m dS,$$

wo sich die Summation über alle Hagelschauer erstreckt, welche das Element dS von innen erreichen können und daher, mit der Bezeichnung des § 146, über alle Klassen von Molekülen, für die u_1 positiv ist. Benutzen wir das Maxwell'sche Gesetz, so können wir v_1 ersetzen durch

$$v \left(\frac{hm}{\pi} \right)^{1/2} e^{-hm u^2} du,$$

und der Betrag der Ausströmung (317) wird gleich

$$(318) \quad v m \left(\frac{hm}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} e^{-hm u^2} u du = \frac{1}{2} \frac{\rho}{\sqrt{\pi h m}} = \rho \sqrt{\frac{RT}{2\pi m}}.$$

Die erste dieser Formeln zeigt, daß der Betrag der Ausströmung ebenso groß ist, als ob das ganze Gas von der Dichte ρ aus der Öffnung mit einer einheitlichen Geschwindigkeit $\frac{1}{4} \bar{c}$ ausströmen würde, während die zweite mit dem bekannten Gesetz übereinstimmt:

Die Beträge der Ausströmung von verschiedenen Gasen bei der gleichen Dichte und Temperatur, verhalten sich umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Molekulargewichten der Gase.

Dieses Gesetz wird in schlagender Weise durch einige Experimente bestätigt, die von Graham ¹⁾ im Jahre 1846 veröffentlicht wurden. Die folgende Tabelle enthält einige Ausströmungsbeträge, die von Graham für verschiedene Gase gefunden wurden, die durch feine Öffnungen in einer durchbohrten Messingplatte ausströmten:

Gas	Spezifisches Gewicht (Luft = 1)	Ausströmungsbetrag (Luft = 1)
Wasserstoff	0,263	0,276
Sumpfgas	0,745	0,753
Äthylen	0,985	0,987
Stickstoff	0,986	0,986
Luft	1,000	1,000
Sauerstoff	1,051	1,053
Kohlendioxyd	1,237	1,203

¹⁾ Phil. Trans. 136, 573.

Die Zahlen werden einen Begriff von der Genauigkeit geben, mit der das Gesetz erfüllt ist. Es ist interessant, daß schon frühzeitig Forscher das Gesetz benutzten, um die Molekulargewichte verschiedener Gase zu bestimmen¹⁾.

155. Thermische Ausströmung. Aus Formel (318) folgt, daß der Betrag der Ausströmung eines Gases mit seiner Temperatur steigt, und zwar proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur, wenn man die Dichte konstant läßt. Der Betrag der Ausströmung eines Gases ins Vakuum wird also durch Erwärmung des Gases erhöht, was ohne weiteres klar ist, wenn man sich den molekularen Mechanismus der Ausströmung überlegt.

Formel (318) ist streng bloß auf den Fall der Ausströmung in ein vollkommenes Vakuum anwendbar. Befindet sich ein Gas auf der anderen Seite der Öffnung, so werden einige Moleküle des ausströmenden Gases mit den Molekülen des äußeren Gases zusammenstoßen und zurückgetrieben werden, und so den Betrag der Ausströmung vermindern. Ist jedoch die Dichte des äußeren Gases klein, so wird die Zahl der Zusammenstöße dieser Art klein sein, und die Formel (318) wird noch eine gute Annäherung für den Betrag der Ausströmung liefern.

Für experimentelle Anwendungen ist es zweckmäßig, an Stelle einer einzigen Öffnung oder Bohrung eine große Zahl sehr kleiner Öffnungen zu benutzen, z. B. die Zwischenräume in einem Pfropfen eines porösen Materials, etwa Ton oder Meerscham. Man spricht dann besser von einer „Transpirations-“ als einer „Ausströmungserscheinung“.

Denken wir uns ein Gefäß mit Gas in zwei Teile eingeteilt durch eine Scheidewand, von der ein Teil aus einem porösen Material der eben beschriebenen Art besteht. Es wird eine Transpiration oder Ausströmung von einer Seite dieses Pfropfens zu der anderen vor sich gehen. Nennt man die beiden Kammern, in die das Gefäß eingeteilt ist, *A* und *B*, so wird Gas von *A* durch den Pfropfen nach *B* strömen und ähnlich von *B* nach *A*. Und wenn die Drucke in den beiden Kammern *A* und *B* genügend niedrig sind, so wollen wir annehmen, daß die Beträge der Transpiration näherungsweise durch Formel (318) gegeben sind. Sind

¹⁾ Leslie, Gilb. Ann. 30, 260 (1808); Bunsen, Gasometrische Methoden (Braunschweig 1857), S. 127.

die Gase in den beiden Kammern in jeder Beziehung gleich, so werden die beiden Ausströmungsbeträge in der Tat gleich sein. Hält man aber die eine Kammer wärmer als die andere, dann werden die Ausströmungsbeträge nicht gleich sein, und wir haben das Phänomen der thermischen Transpiration vor uns.

T_A und T_B seien die Temperaturen der beiden Kammern, und ϱ_A , ϱ_B und p_A , p_B seien die entsprechenden Dichten und Drucke. Wird die Temperaturdifferenz ständig aufrechterhalten, so wird die Gasströmung so lange andauern, bis ein stationärer Zustand erreicht ist, bei dem die Strömung von A nach B genau ebenso groß ist wie die von B nach A . Nach Formel (318) wird dieser Zustand erreicht sein, wenn

$$(319) \quad \varrho_A \sqrt{T_A} = \varrho_B \sqrt{T_B}.$$

Nach der Druckgleichung ist das Verhältnis der Drucke p_A , p_B gegeben durch

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{\varrho_A T_A}{\varrho_B T_B},$$

und daher ist in dem durch Gleichung (319) bestimmten stationären Zustand

$$(320) \quad \frac{p_A}{p_B} = \sqrt{\frac{T_A}{T_B}}.$$

Wenn man also die beiden Kammern ungleich warm hält, so wird eine Gasströmung eintreten, die so lange andauern wird, bis sich zwischen den beiden Seiten eine Druckdifferenz eingestellt hat, wie sie durch Gleichung (320) ausgedrückt wird.

Diese Erscheinung wurde in einer Reihe von Versuchen von Osborn Reynolds¹⁾ untersucht. Die beiden Kammern wurden auf konstanten Temperaturen, und zwar 8 und 100° C gehalten. Wenn ein stationärer Zustand erreicht war, wurden die Drucke gemessen, und es zeigte sich, daß in den Fällen, in denen der Druck genügend niedrig war, Gleichung (319) mit sehr bemerkenswerter Genauigkeit erfüllt war. Für höhere Drucke versagte diese Gleichung, wie zu erwarten war.

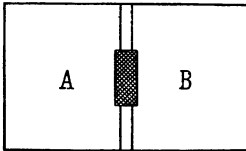
156. Nehmen wir an, daß die Kammern A und B in Fig. 5 außer durch den porösen Pfropfen noch durch eine äußere Röhre verbunden seien, die bewirkt, daß sich die Drucke in A und B

¹⁾ Phil. Trans. 170, II, 727 (1879).

ausgleichen, dann kann ein stationärer Zustand so lange nicht erreicht werden als die Temperaturen ständig auf verschiedenen Graden T_A und T_B gehalten werden, und es bildet sich ein stetiger Strom von Gas durch die von den Kammern A , B und die Röhre gebildete geschlossene Leitungsbahn aus, der sowohl formal als auch dem Wesen nach einem thermoelektrischen Strom analog ist.

157. Die Kohäsion der Gase. Nehmen wir an, daß die Kammer B in Fig. 5 kein Gas enthält, während die Kammer A mit Gas gefüllt ist, das auf der Temperatur T_A gehalten wird. Es wird ein Gasstrom durch den Pfropf oder die Öffnung in die

Fig. 5.



Kammer B stattfinden, und die Temperatur dieses Gases, sagen wir T_B , könnte bei seinem Eintritt in die Kammer B mit einem dort angebrachten Thermometer gemessen werden.

Wir nehmen zunächst an, daß die Gasmoleküle genau dem Modell entsprechen, das wir uns von ihnen gemacht haben, und daß sie harte Kugeln, ähnlich wie Billardkugeln seien, von unendlich kleiner Ausdehnung, die aufeinander nur dann Kräfte ausüben, wenn sie wirklich zusammenstoßen. Nehmen wir an, daß, wie man es leicht bewerkstelligen kann, keine Wärmeleitung zwischen den ausströmenden Molekülen und den Wänden der Öffnung (oder dem Material des Pfropfens) während ihres Hindurchganges durch sie stattfindet; dann werden die Moleküle während ihres Durchganges durch den Pfropfen ihre Geschwindigkeit beibehalten, und, da die Temperatur durch das mittlere Quadrat dieser Geschwindigkeiten gemessen wird, so wird die Temperatur T_B gleich der Temperatur T_A sein.

Nehmen wir jedoch an, daß die Gasmoleküle durch starke Kohäsionskräfte zusammengehalten werden, so daß jedes Molekül von den anderen Gasmolekülen angezogen wird, oder wenigstens durch die in seiner unmittelbaren Nachbarschaft befindlichen, dann wird jedes Molekül, während es durch den Pfropfen hindurchgeht, unter dem Einfluß der Anziehung gegen die Moleküle in der Kammer B hin stehen, und diese Anziehung wird seine Geschwindigkeit herabsetzen, so daß die mittlere Geschwindigkeit

des Moleküls, wenn es in B angekommen ist, kleiner sein wird als die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle in A .

Es ist demgemäß klar, daß eine Untersuchung der Temperatur eines Gases nach einer Transpiration oder Ausströmung wichtige Auskünfte betreffend die Existenz oder Nichtexistenz von Kohäsionskräften in einem Gase geben wird. Versuche zur Untersuchung dieser Frage wurden von Gay-Lussac und Joule erdacht und durchgeführt und später wurde eine exaktere Reihe von Kreuzexperimenten von Lord Kelvin erdacht, und von ihm selbst und von Joule ausgeführt¹⁾. Die älteren Experimente hatten keine Temperaturänderung in dem Gase erkennen lassen, womit wenigstens gezeigt war, daß die Kohäsionskräfte in einem Gase sehr schwach seien. Die sorgfältiger ausgeführten Experimente von Lord Kelvin und Joule bewiesen endgültig das Vorhandensein einer kleinen Temperaturänderung und so die Existenz von Kohäsionskräften in Gasen. In einem Versuch, bei dem Luft von einem Drucke von etwa vier Atmosphären zu einem Drucke von einer Atmosphäre transpirierte, war die beobachtete Temperaturänderung gleich einer Abnahme um $0,9^{\circ}\text{C}$. Im allgemeinen zeigte sich, daß für Luft und die permanenteren Gase die Abkühlung zwar merklich, jedoch sehr gering war; für Kohlendioxyd jedoch gab es eine viel stärkere Abkühlung, während für Wasserstoff eine sehr geringe Erwärmung beobachtet wurde.

Für ein ideales oder vollkommenes Gas sollte, wie wir gesehen haben, keine Temperaturänderung stattfinden. Was also die Kohäsionskräfte anlangt, so kann man Luft und die permanenten Gase beinahe „vollkommen“ nennen, während Kohlendioxyd sehr weit davon entfernt ist, wie es auch im allgemeinen in bezug auf alle Eigenschaften, mit denen sich die kinetische Theorie befaßt, mit diesem Gase der Fall ist. Das anomale Verhalten des Wasserstoffs führte Regnault dazu, dieses Gas als „plus que parfait“ zu bezeichnen.

Berechnung des Druckes in einem „unvollkommenen“ Gase.

158. Es ist nun klar, daß ein reales Gas sich von einem idealen oder „vollkommenen“, das wir in den § 143 bis 146 be-

¹⁾ Die Originalabhandlung findet man in Phil. Trans. of the Royal Soc. of London **143**, 357; **144**, 321; **150**, 325 und **152**, 579. Siehe auch Lord Kelvins Collected Works **1**, 333.

trachtet haben, in wenigstens zwei Beziehungen unterscheiden wird. Die Moleküle, die beim idealen Gase als Kugelpunkte behandelt wurden, müssen Ausdehnung und Oberfläche besitzen, und die Kohäsionskräfte, die wir beim idealen Gase als nicht bestehend angenommen hatten, werden beim realen Gase keineswegs vernachlässigbar sein. Daher kommt es nun, daß die Gleichungen (307) und (311), die beim idealen Gase den Druck genau ergeben hatten, bloß Annäherungen liefern werden, wenn man sie auf ein reales Gas anwendet. Wir müssen demgemäß untersuchen, in welcher Weise diese Gleichungen verbessert werden müssen, damit man sie auf ein reales Gas anwenden kann.

159. Die beste bekannte Korrektur dieser Art ist die von van der Waals, die in seiner Abhandlung „Über die Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes¹⁾“ enthalten ist. Wir werden zuerst eine Erklärung der von van der Waals eingeführten Korrekturen geben, die, wie sich zeigen wird, zu einer Gleichung führen, die die Abweichungen vom Boyleschen Gesetz bloß in erster Näherung ausdrückt, und wir werden später eine allgemeinere Berechnung des Druckes versuchen, die sich nicht auf kleine Abweichungen vom Boyleschen Gesetz beschränkt.

Die van der Waalssche Gleichung.

160. Gemäß van der Waals muß die Gleichung (311)

$$(321) \quad p v = R N T$$

in zweierlei Arten korrigiert werden. Die erste Korrektur bezieht sich auf das Glied v , um die endliche Größe der Moleküle auszudrücken, und die zweite auf das Glied p , um den Einfluß der Kohäsionskräfte in dem Gase auf den Druck wiederzugeben.

¹⁾ Die Originalausgabe (1873) ist in holländischer Sprache bei Sigthoff in Leiden veröffentlicht. Es gibt eine deutsche Übersetzung von Roth (1881, Barth, Leipzig) und diese wurde ins Englische übersetzt von Threlfall und Adair (1890, Physical memoirs published under the direction of the Physical Society, Taylor and Francis, London).

Wir verweisen auch auf die sehr vollständige und meisterhafte Behandlung dieses Gegenstandes durch Kamerlingh Onnes und Keesom in der Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften (10, 615–945). Abgedruckt als Band 11 der Communications from the Physical Laboratory of Leiden.

Die Schlußfolgerung von van der Waals, bezüglich der ersten Korrektur lautet folgendermaßen¹⁾. Im Volumen v seien N Moleküle, die wir noch als kugelförmig annehmen, denen wir aber endliche Größe zuschreiben, indem jedes den Durchmesser σ besitzen soll, und wir wollen uns um den Mittelpunkt von jedem eine Kugel vom Radius σ und daher vom Volumen $\frac{4}{3}\pi\sigma^3$ beschreiben denken. Betrachten wir die möglichen Lagen für den Mittelpunkt eines Moleküls A , so wissen wir, daß er nicht innerhalb einer der $N - 1$ Kugeln liegen kann, die die $N - 1$ anderen Moleküle umgeben, so daß der für den Mittelpunkt von A zur Verfügung stehende Raum nicht gleich v , sondern gleich $v - \frac{4}{3}\pi\sigma^3(N - 1)$ angenommen werden muß.

Dieser Ausdruck bedarf noch einer Korrektur, im Hinblick auf die Möglichkeit, daß zwei oder mehr von den $N - 1$ Kugeln übereinandergreifen, doch diese Korrektur wird von höherer Ordnung klein sein, als die obige und kann daher vernachlässigt werden. Der Ausdruck verlangt auch noch eine Korrektur im Hinblick auf die Unmöglichkeit, daß der Mittelpunkt einer Kugel innerhalb einer Distanz $\frac{1}{2}\sigma$ von der Begrenzung liegt. Diese Korrektur nötigt uns, weiter v um das Volumen einer Schichte von der Dicke $\frac{1}{2}\sigma$ genommen längs der Begrenzung des Gefäßes zu vermindern, es ist jedoch klar, daß diese Korrektur vernachlässigt werden kann, wenn σ im Vergleich mit den Dimensionen des Gefäßes verschwindet. Diese Bedingung ist in der Tat vollkommen verschieden von der Bedingung, daß die Summe der Volumina der Moleküle im Vergleich mit dem Volumen des Gefäßes klein sein soll. Die erstere Bedingung ist befriedigt, wenn $N\sigma^3/v$ vernachlässigbar ist, die letztere, wenn $\sigma v^{-1/3}$ vernachlässigt werden kann. Benutzen wir die Zahlen des § 8 und betrachten ein Gas bei Atmosphärendruck in einem Gefäß von einem Liter Inhalt, so finden wir

$$\sigma v^{-1/3} = 2 \cdot 10^{-9}, \quad N\sigma^3/v = 2,2 \cdot 10^{-4}.$$

Es ist daher vernünftig, die eine Korrektur außer acht zu lassen, während man die andere in Rechnung zieht.

¹⁾ Was die Methode der Darstellung betrifft, habe ich mich mehr an Boltzmann (Gastheorie 2, 7) als an die Originalarbeit von van der Waals angeschlossen. Der Gebrauch, der in diesem Beweis von der Wahrscheinlichkeitsrechnung gemacht wird, ist wahrscheinlich von der Kritik anfechtbar, doch werden wir später zu genau demselben Resultat nach einer Methode gelangen, die nicht der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu ihrer Rechtfertigung bedarf (siehe § 201).

Daher ist die Wahrscheinlichkeit dafür, den Mittelpunkt eines Moleküls in einem Element dv aufzufinden, das nicht innerhalb einer Distanz $\frac{1}{2}\sigma$ von der Begrenzung liegt, oder in einer der Sphären, die jedes Molekül umgeben, eingeschlossen ist, gleich

$$(322) \quad \frac{N dv}{v - \frac{4}{3}\pi\sigma^3(N-1)}.$$

Wird jedoch das Element nach dem Zufall herausgegriffen, dann müssen wir überlegen, wie groß die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß die gestellten Bedingungen befriedigt sind, nämlich daß es nicht innerhalb einer Sphäre oder innerhalb der Distanz $\frac{1}{2}\sigma$ von der Begrenzung liegt.

Das besondere Volumenelement, das schließlich von Wichtigkeit für die Berechnung des Druckes ist, ist eines, dessen Distanz von der Begrenzung etwas größer ist als $\frac{1}{2}\sigma$. Die zweite Bedingung ist also als selbstverständliche Tatsache erfüllt. Um die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, daß die andere Bedingung erfüllt sei, nämlich, daß das Element dv nicht innerhalb einer der $N-1$ Sphären vom Radius σ liege, bemerken wir, daß, wenn es innerhalb einer dieser Sphären liegt, der Mittelpunkt der Sphäre, der in einer nicht kleineren Distanz als $\frac{1}{2}\sigma$ von der Begrenzung liegt, wenigstens ebenso weit von der Begrenzung entfernt sein muß, wie das Element dv . Mit anderen Worten, wenn man die in Frage stehende Sphäre durch eine Ebene parallel zur Begrenzung in zwei Hemisphären teilt, kann das Element dv bloß in der Hemisphäre liegen, die von den beiden der Begrenzung näher liegt.

Daher ist die Wahrscheinlichkeit, daß dv nach dem Zufall herausgegriffen, innerhalb einer bestimmten Sphäre liege, gleich $\frac{2}{3}\pi\sigma^3/v$, so daß die Wahrscheinlichkeit, daß es nicht in einer der $N-1$ fraglichen Sphären liegen soll, bis auf Glieder, die von der ersten Ordnung klein sind, gleich ist

$$1 - \frac{\frac{2}{3}\pi\sigma^3(N-1)}{v}.$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül sich in dem kleinen Element dv befindet, dessen Distanz von der Begrenzung etwas größer ist als $\frac{1}{2}\sigma$, wird gemessen durch das Produkt dieses Ausdrucks und des Ausdrucks (322), und das ist

$$(323) \quad \frac{N dv v - \frac{2}{3}\pi\sigma^3(N-1)}{v v - \frac{4}{3}\pi\sigma^3(N-1)}.$$

Bis auf Glieder erster Ordnung genau ist dies gleich

$$\frac{Ndv}{v-b},$$

wo

$$(324) \quad b = \frac{2}{3} N \pi \sigma^3$$

gesetzt ist und worin die Unterscheidung zwischen $N-1$ und N nunmehr fallengelassen wurde.

Für die Berechnung des Druckes, ist also der Effekt davon, daß man den Molekülen endliche Größe zuschreibt, derselbe, wie wenn man das Volumen v auf $v-b$ reduziert, und um dem Rechnung zu tragen, ersetzen wir Gleichung (321) durch

$$(325) \quad p(v-b) = RNT.$$

Es ist interessant, daß der Wert von b viermal so groß ist, als die Gesamtsumme der Volumina der Moleküle in dem Gase.

161. Das der zweiten Korrektion von van der Waals zugrunde liegende Prinzip ist das folgende. Wenn zwei Moleküle nahe beieinander sind, jedoch nicht in Berührung stehen, so nehmen wir an, daß die Kräfte zwischen den Molekülen, wenn auch schwach, so doch nicht vernachlässigbar seien. Mit anderen Worten, wir nehmen an, daß ein Molekül in dem Gase Kohäsionskräften unterliegt, die zwischen ihm und allen Nachbarmolekülen wirken. Die Resultierende dieser Kräfte variiert stetig in Richtung und Größe, mit der Lage der Moleküle. Ist das Molekül genügend weit von der Oberfläche entfernt, so sind alle Richtungen für diese Resultierende gleich möglich, und daher wird die zusammengesetzte Kraft, gemittelt über eine genügend lange Zeit, gleich Null sein. Ist aber das Molekül nahe der Oberfläche oder auf ihr gelegen, so ist das nicht mehr richtig. Es möge die Kraft von jedem benachbarten Molekül in zwei Komponenten tangentiell und normal zur Begrenzung zerlegt werden. Dann sind alle Richtungen in der Tangentialebene für die Tangentialkomponente gleich möglich, die Normalkomponente jedoch ist in der Mehrzahl der Fälle nach innen gerichtet. Im Mittel über eine genügend lange Zeit wird die resultierende Kraft eine stets nach innen gerichtete Normalkraft sein.

Wir können annehmen, daß die Krümmungsradien der Oberfläche im Vergleich mit den molekularen Dimensionen so groß

sind, daß die Oberfläche in jedem Punkte als Ebene angesehen werden kann. In diesem Falle werden die Bedingungen in jedem Punkte der Oberfläche gleich lauten, und die Normalkraft wird bloß von der Dichte des Gases und von der Distanz des Punktes, in dem diese Kraft berechnet werden soll, von der Begrenzung abhängen.

Es folgt daraus, daß der mittlere Effekt der Kohäsionskräfte durch ein permanentes Kraftfeld dargestellt werden kann, das auf jedes Molekül in der Nähe der Oberfläche wirkt. Dieses Kraftfeld ist es, das, wie man annehmen kann, zu den Erscheinungen der Kapillarität und der Oberflächenspannung in Flüssigkeiten Anlaß gibt. Man kann die Sache so betrachten, daß dieses Kraftfeld einen nach innen gerichteten Druck, sagen wir p_1 pro Flächeneinheit, auf die äußerste Schicht von Molekülen des Gases ausübt. Es ist klar, daß man diesen Druck direkt proportional der Zahl der Moleküle pro Flächeneinheit dieser Schicht und der Intensität der Normalkomponente der Kraft annehmen muß, so daß p_1 dem Quadrat der Dichte proportional sein wird. Wir können also annehmen, daß

$$p_1 = c \varrho^2$$

ist, wo c eine Konstante ist, die bloß von der Natur des Gases abhängt. Die Moleküle werden nun, nachdem sie die Begrenzung erreicht haben, nicht durch den Stoß allein, sondern durch die Gesamtwirkung ihres Zusammenstoßes mit der Begrenzung und der Wirkung des zugrunde gelegten Kraftfeldes zurückgeworfen. Mit anderen Worten, die Änderung ihres Moments wird, wie man annehmen kann, durch einen Gesamtdruck $p + p_1$ oder $p + c \varrho^2$, anstatt durch den einfachen Druck p hervorgerufen.

Daher muß Gleichung (325) weiterhin abgeändert werden, indem man sie in der Form schreibt

$$(326) \quad (p + c \varrho^2)(v - b) = RNT,$$

oder, wenn man ϱ durch Nm/v ersetzt und $cN^2m^2 = a$ setzt,

$$(327) \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RNT.$$

Dies ist die Gleichung von van der Waals, die p , v und T verknüpft. Wir bemerken, daß a und b Konstanten für dieselbe Gasmasse sind, jedoch von der Menge des Gases ebenso abhängen

als von seiner Natur, indem a proportional dem Quadrat und b proportional der ersten Potenz der Gasmenge ist.

162. Ein Faktor wurde in dem Beweis, der zu dieser Gleichung geführt hat, übersehen, nämlich daß im Falle der Existenz von Kohäsionskräften einige Moleküle, die die Begrenzung erreicht hätten, wenn keine Kohäsionskräfte vorhanden wären, die Begrenzung überhaupt nicht mehr erreichen werden, da sie durch die Kohäsionskräfte zurückgezogen werden, bevor ihre Bahnen die Begrenzung treffen. In Wirklichkeit üben dann diese Moleküle keinen Druck auf die Begrenzung aus, während sie nach dem Beweis von van der Waals einen negativen Druck ausüben. Als eine Folge davon läßt die Gleichung (327) negative Werte von p zu, während eine Prüfung der physikalischen Bedingungen zeigt, daß p notwendig positiv ist.

Dieser Einwand fällt nicht ins Gewicht, solange man sich klar vor Augen hält, daß die Gleichung (327), was Abweichungen vom Boyleschen Gesetz betrifft, bloß bis zur ersten Ordnung richtig ist.

Berechnung des Druckes aus dem Virial von Clausius.

163. Clausius hat versucht, auf einem Wege, der von dem von van der Waals verfolgten vollkommen verschieden ist, die Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur in einem unvollkommenen Gase zu bestimmen ¹⁾.

Sind X, Y, Z die Komponenten der auf ein Molekül in einem Gase wirkenden Kraft, so wird seine Bewegung durch die Gleichungen

$$(328) \quad m \frac{d^2 x}{dt^2} = X, \text{ usw.}$$

bestimmt sein.

Mit Hilfe dieser Gleichungen finden wir für die kinetische Energie des Moleküls

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m \left[\left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 \right] &= \frac{1}{4} m \frac{d^2}{dt^2} (x^2 + y^2 + z^2) \\ - \frac{1}{2} m \left(x \frac{d^2 x}{dt^2} + y \frac{d^2 y}{dt^2} + z \frac{d^2 z}{dt^2} \right) &= \frac{1}{4} m \frac{d^2}{dt^2} (x^2 + y^2 + z^2) \\ &\quad - \frac{1}{2} (x X + y Y + z Z). \end{aligned}$$

¹⁾ Phil. Mag. August 1870.

Daher ist die gesamte kinetische Energie der Translation in dem Gase gleich

$$\frac{1}{2} \Sigma m c^2 = \frac{1}{4} \Sigma m \frac{d^2}{dt^2} (x^2 + y^2 + z^2) - \frac{1}{2} \Sigma (xX + yY + zZ),$$

wo Σ eine Summation über alle Moleküle in dem Gase bezeichnet.

Im Mittel über alle Zeitpunkte von $t = 0$ bis $t = \tau$ wird aus dieser Gleichung

$$(329) \quad \frac{1}{\tau} \int_{t=0}^{t=\tau} \frac{1}{2} \Sigma m c^2 dt = \frac{1}{4\tau} \Sigma m \left[\frac{d}{dt} (x^2 + y^2 + z^2) \right]_{t=0}^{t=\tau} - \frac{1}{\tau} \int_{t=0}^{t=\tau} \frac{1}{2} \Sigma (xX + yY + zZ) dt.$$

Im stationären Zustand eines Gases sind die Größen

$$\frac{1}{2} \Sigma m c^2, \quad \Sigma m \frac{d}{dt} (x^2 + y^2 + z^2) \quad \text{und} \quad \frac{1}{2} \Sigma (xX + yY + zZ)$$

während der Bewegung annähernd konstant. Wenn wir daher τ in Gleichung (329) unbegrenzt wachsen lassen, werden die ersten und letzten Glieder annähernd konstant bleiben, während die mittleren Glieder gegen Null streben. Nehmen wir τ genügend groß, so reduziert sich die Gleichung auf

$$(330) \quad \frac{1}{2} \Sigma m c^2 = -\frac{1}{2} \Sigma (xX + yY + zZ),$$

worin beide Seiten, die in jedem Falle mit Ausnahme von kleinen Abweichungen vom stationären Zustand, die während der Bewegung des Gases vor sich gehen, konstant sind, über eine Zeit gemittelt sind, die hinreichend lang ist, daß man diese Größen als merklich konstant ansehen kann. Der Mittelwert von $-\frac{1}{2} \Sigma (xX + yY + zZ)$ wurde von Clausius das Virial des Systems genannt. Wir haben also gezeigt, daß die kinetische Energie der Bewegung eines Gases, das sich ungestört von seinem stationären Zustand aus bewegt, gleich seinem Virial ist.

164. Das Virial hängt bloß von den auf die Moleküle wirkenden Kräften ab, und nicht von der Bewegung der Moleküle. Im Falle eines Gases bestehen diese Kräfte aus dem auf das Gas von den Wänden des Gefäßes ausgeübten Druck und den von den Molekülen aufeinander ausgeübten Kräften.

Ist dS ein Element der Oberfläche des Gefäßes, und l, m, n die Richtungskosinus der nach außen weisenden Normalen, so übt

der Druck auf das Element dS auf das Gas eine Kraft aus, deren Komponenten lauten $-lp dS$, $-mp dS$, $-np dS$, so daß der Wert desjenigen Teiles von $\sum x X$, der dem Drucke zugeordnet ist, lautet $\iint -lp x dS$. Die vorliegende Behandlung nötigt uns, anzunehmen, daß der Druck in allen Punkten des begrenzenden Gefäßes gleich groß ist. Machen wir diese Annahme, so können wir die eben erhaltene Größe schreiben $-p \iint l x dS$. Daher ist der Beitrag des Druckes zum Virial alles in allem gleich

$$^{1/2} p \iint (lx + my + nz) dS,$$

was nach dem Gaußschen Satze ergibt

$$= ^{1/2} p \iiint \left(\frac{\partial x}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial z} \right) dx dy dz = ^{3/2} p v,$$

wo v das Volumen des Gefäßes ist.

Wir nehmen an, daß die zwischen zwei Molekülen in der Entfernung r wirkende Kraft eine Abstoßungskraft $\Phi(r)$ ist, und zwar eine Funktion der Entfernung r allein. Befinden sich die Mittelpunkte der Moleküle an den Stellen x, y, z, x', y', z' und sind X, Y, Z, X', Y', Z' die Komponenten der auf sie wirkenden Kräfte, dann ist

$$X = \Phi(r) \frac{x - x'}{r}, \quad X' = \Phi(r) \frac{x' - x}{r}.$$

Der von der Kraft zwischen diesen beiden Partikeln herrührende Beitrag zu $\sum x X$ ist

$$x X + x' X' = \frac{\Phi(r)}{r} (x - x')^2.$$

Daher ist der Beitrag zu $\sum (x X + y Y + z Z)$

$$\frac{\Phi(r)}{r} \{(x - x')^2 + (y - y')^2 + (z - z')^2\} = r \Phi(r),$$

so daß der von den intermolekularen Kräften herrührende Teil des Virials gleich ist

$$- ^{1/2} \sum \sum r \Phi(r),$$

worin sich die Summation über alle Paare von Molekülen erstreckt.

Gleichung (330) kann nun ersetzt werden durch

$$^{1/2} \sum m c^2 = ^{3/2} p v - ^{1/2} \sum \sum r \Phi(r),$$

so daß der Druck gegeben ist durch

$$(331) \quad p v = ^{1/3} \sum m c^2 + ^{1/3} \sum \sum r \Phi(r).$$

165. Clerk Maxwell¹⁾ macht eine wichtige Bemerkung in bezug auf diese Gleichung. Unterdrücken wir eines oder das andere der Glieder auf der rechten Seite, so bemerken wir, daß ein Druck entweder bloß durch die Molekularbewegung oder bloß durch intermolekulare Kräfte hervorgerufen werden kann. Das letztere ist eine Hypothese, mit der man versucht hat, von dem Druck in einem Gase Rechenschaft zu geben²⁾. Wenn dies die wahre Ursache wäre, dann könnte dem Boyleschen Gesetz, daß $p v$ konstant ist, bloß dadurch Genüge geleistet werden, daß man $\sum \sum r \Phi(r)$ konstant macht, und daher, daß man $\Phi(r) = 1/r$ setzt. Mit anderen Worten, zwei Moleküle müßten einander mit einer Kraft abstoßen, die umgekehrt proportional dem Abstand ist. Dies ist aber für ein Gas ein unmögliches Gesetz; es würde bewirken, daß die Wirkung der entfernten Teile der Masse über die der benachbarten Teile überwiegt und würde nicht einen Druck ergeben, der für ein gegebenes Volumen und gegebene Temperatur konstant bliebe, wenn man von einem Gefäß zu einem anderen überginge, oder selbst von einem Teile der Oberfläche desselben Gefäßes zu einem anderen. Wir schließen daher, daß der Druck eines Gases nicht durch die Annahme von Abstoßungskräften zwischen den Molekülen erklärt werden kann; er muß vielmehr auf jeden Fall von der Bewegung der Moleküle herrühren.

166. Kehren wir zu dem allgemeinen Problem zurück, so sehen wir, daß wir, wenn wir das Glied $\sum \sum r \Phi(r)$ in Gleichung (331) für jedes Gesetz von intermolekularen Kräften berechnen könnten, eine vollständige Kenntnis von den Korrekturen gewinnen, die man an dem Boyleschen Gesetz anbringen muß. Leider ist dies selbst in den einfachsten Fällen kaum möglich.

167. Da sich N Moleküle in dem Gase befinden, so wird die Gesamtzahl der möglichen Paare gleich sein $\frac{1}{2} N(N-1)$. Es seien A und B irgendwelche zwei ein solches Paar bildende Moleküle.

Wären die Moleküle einfache Punkte, die aufeinander keine Kräfte ausüben, so würde die Wahrscheinlichkeit dafür, daß A

¹⁾ „The Dynamical Evidence of the Molecular Constitution of Bodies“. Collected Works 2, 422.

²⁾ Vgl. Newtons Principia II, Prop. 23 und eine Anmerkung bei Maxwell in Cavendish's Electrical Researches (Anm. 6, Art. 79).

und B in einer Distanz zwischen r und $r + dr$ voneinander stehen, betragen

$$(332) \quad \frac{4 \pi r^2 dr}{v},$$

wo der Zähler das Volumen einer Schale von der Dicke dr ist, die das Molekül A umgibt, und der Nenner v der ganze Raum, der für den Mittelpunkt von B möglich ist. Indem wir diesen Ausdruck bilden, vernachlässigen wir die Möglichkeit, daß der Mittelpunkt von A innerhalb einer Distanz r von der Begrenzung des Gefäßes liegt, was wir berechtigterweise tun können, wenn r genügend klein ist. Die Zahl der Molekülpaare also, deren Mittelpunkte eine Distanz r voneinander haben, würde in diesem Falle gleich sein

$$(333) \quad \frac{2 \pi N^2}{v} r^2 dr,$$

da es selbstredend berechtigt ist, die Differenz zwischen $N - 1$ und N zu vernachlässigen.

Wenn dagegen Moleküle in einem Abstand r einander mit einer Kraft $\Phi(r)$ abstoßen, so sehen wir, wenn wir uns die Ergebnisse des § 117 vor Augen halten, daß der Ausdruck (333) in zweierlei Weise modifiziert werden muß. Die Wahrscheinlichkeit dafür, zwei Moleküle in einem Abstand r voneinander aufzufinden, ist nach § 117 kleiner als die Wahrscheinlichkeit, dieselben zwei Moleküle unendlich weit voneinander entfernt zu finden (wo ∞ jede Distanz bedeutet, die groß genug ist, daß sich die Moleküle außerhalb ihres gegenseitigen Wirkungsbereiches befinden), und zwar im Verhältnis

$$(334) \quad \frac{e^{-2h \int_r^\infty \Phi(r) dr}}{e}$$

Und ferner ist die Wahrscheinlichkeit dafür, zwei Moleküle in der Entfernung ∞ aufzufinden, größer, als es der Fall wäre, wenn keine intermolekularen Kräfte da wären, da gewisse Lagen für die Moleküle, nämlich die kleinen Distanzen infolge der intermolekularen Kräfte, weniger leicht möglich sind als sie es sonst wären. Die erstere Überlegung nötigt uns, den Ausdruck (333) mit dem Faktor (334) zu multiplizieren; die letztere nötigt uns, den Faktor N^2/V in dem Ausdruck (333) abzuändern, der nur dann genau ist, wenn alle Lagen der Moleküle gleich möglich sind. Wir wollen für den Augenblick annehmen, daß diese letztere

Modifikation dargestellt werden kann, indem man N^2/v durch $(1 + \beta) N^2/v$ ersetzt.

Machen wir diese Korrekturen an dem Ausdruck (333), so wird die Zahl der Molekülpaare mit einer Entfernung r gleich sein

$$\frac{2 \pi N^2 (1 + \beta)}{v} r^2 e^{-2h \int_r^\infty \Phi(r) dr} dr,$$

und indem wir dies mit $r \Phi(r)$ multiplizieren und von 0 bis ∞ integrieren, erhalten wir

$$(335) \quad \sum \sum r \Phi(r) = \frac{2 \pi N^2 (1 + \beta)}{v} \int_0^\infty r^3 \Phi(r) e^{-2h \int_r^\infty \Phi(r) dr} dr.$$

168. In dem einfachen Falle, in dem die Moleküle sehr angenähert elastische Kugeln vom Durchmesser σ sind, wird der Wert von $\Phi(r)$ sehr klein sein, wenn r sehr viel größer ist als σ , und der Wert der Exponentialfunktion in Gleichung (335) ist sehr klein, wenn r viel kleiner ist als σ . Also bezieht das Glied auf der rechten Seite der Gleichung (335) seinen ganzen Wert von solchen Werten von r , die nahe an σ liegen. Demgemäß können wir den Faktor r^3 durch σ^3 ersetzen und ihn aus dem Integral herausziehen. Dadurch wird die Integration ausführbar und Gleichung (335) reduziert sich auf

$$(336) \quad \sum \sum r \Phi(r) = \frac{2 \pi N^2 (1 + \beta)}{v} \sigma^3 / 2 h$$

oder, wenn wir wieder b einführen, das durch $b = \frac{2}{3} N \pi \sigma^3$ definiert ist [vgl. Gleichung (324)], so verwandelt sich dies in

$$(337) \quad \sum \sum r \Phi(r) = \frac{3 N b}{2 h v} (1 + \beta).$$

169. Wenn σ klein ist, wird b/v eine Größe sein, die von der ersten Ordnung klein ist, so daß wir uns bei einer Annäherung, die nur bis zur ersten Ordnung getrieben wird, damit begnügen können, β zu vernachlässigen. Gleichung (331) wird dann

$$p v = \frac{1}{3} \sum m c^2 + \frac{N b}{2 h v}$$

oder, wenn wir die Temperatur einführen,

$$(338) \quad p v = R N T (1 + b/v),$$

was mit Gleichung (325) in den Gliedern erster Ordnung in b übereinstimmt.

170. Boltzmann¹⁾ hat die Annäherung bis zu den Gliedern zweiter Ordnung getrieben, indem er den Faktor β auswertete und auch auf die Möglichkeit Rücksicht nahm, daß mehr als zwei der die Moleküle umgebenden Kraftsphären einander durchschneiden. Diese korrigierte Gleichung lautet

$$(339) \quad p v = R N T \left\{ 1 + \frac{b}{v} + \frac{5}{8} \left(\frac{b}{v} \right)^2 + \dots \right\}$$

171. Keesom, der eine andere Methode benutzte, die später erklärt werden wird (§ 201), hat die Koeffizienten in der Gleichung unter der Annahme berechnet, daß die Moleküle starre Ellipsoide sind²⁾, sowie auch unter den Annahmen, daß sie eine kugelförmige Struktur haben und einen elektrischen Dipol³⁾ oder Quadrupol⁴⁾ tragen. Das Objekt der Untersuchung war, zu prüfen, welche Annahme betreffs der Molekularstruktur die beste Übereinstimmung mit dem Experiment liefere, es scheint jedoch nicht möglich zu sein, zu ganz exakten Schlüssen zu gelangen.

172. Ein allgemeinerer Fall, bei dem das Glied auf der rechten Seite von Gleichung (335) sich integrieren läßt, ist der, wo die abstoßende Kraft $\Phi(r)$ einer Potenz der Entfernung umgekehrt proportional ist: $\Phi(r) = \mu r^{-s}$. Dann haben wir

$$\begin{aligned} \int_r^\infty \Phi(r) dr &= \frac{1}{s-1} \frac{\mu}{r^{s-1}}, \\ \sum \sum r \Phi(r) &= \frac{2\pi N^2 (1+\beta)}{v} \int_0^\infty \frac{\mu}{r^{s-3}} e^{-\left(\frac{2h}{s-1} \cdot \frac{\mu}{r^{s-1}}\right)} dr \\ &= \frac{2\pi N^2 (1+\beta)}{2hv} \left(\frac{2h\mu}{s-1}\right)^{\frac{3}{s-1}} \Gamma\left(1 - \frac{3}{s-1}\right) \end{aligned}$$

Man sieht, daß diese Gleichung mit (336) in Einklang gebracht werden kann, wenn wir den Molekülen einen Durchmesser σ zuschreiben, der gegeben ist durch

$$(340) \quad \sigma^3 = \left(\frac{2h\mu}{s-1}\right)^{\frac{3}{s-1}} \Gamma\left(1 - \frac{3}{s-1}\right),$$

¹⁾ Vorlesungen über Gastheorie, II, § 51.

²⁾ Communications from the Physical Laboratory of Leiden, Supp. 24 a, 15 (1912).

³⁾ l. c. Supp. 24 b, 32 (1912).

⁴⁾ l. c. Supp. 39, 1 (1916).

so daß man σ als temperaturabhängig ansehen muß; ersetzen wir $2h$ durch $1/RT$, so sehen wir, daß σ proportional ist $T^{-\frac{1}{s-1}}$.

Wir können noch eine Größe b einführen, die durch

$$b = \frac{2}{3} N \pi \sigma^3$$

definiert ist. Ist b_0 der Wert dieser Größe bei 0°C ($T = 273,1$), so wird der allgemeine Wert von b lauten

$$(341) \quad b = b_0 \left(\frac{T}{273,1} \right)^{-\frac{3}{s-1}}$$

und Gleichung (338) wird mit diesem Werte von b richtig sein.

173. Nimmt man an, daß auch Kohäsionskräfte von der in § 161 bezeichneten Art wirken, so werden diese Kräfte auch einen Beitrag zum Virial liefern. Begnügen wir uns mit den Gliedern erster Ordnung, so können wir bei der Berechnung von $\sum \sum r \Phi(r)$ den Effekt vernachlässigen, den die Kohäsionskräfte auf die Dichteverteilung des Gases ausüben. Der Wert von $\sum \sum r \Phi(r)$ pro Volumeneinheit des Gases ist daher offenbar einfach proportional zu ρ^2 . Mit Rücksicht auf diesen Beitrag zum Virial wird aus Gleichung (338)

$$p v = R N T \left(1 + \frac{b}{v} \right) - c \rho^2 v,$$

wo c dasselbe ist wie das c des § 161 und unabhängig von der Temperatur. Schließlich kann diese letztere Gleichung geschrieben werden

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) v = R N T \left(1 + \frac{b}{v} \right),$$

was mit der van der Waalsschen Gleichung (327) in den Gliedern erster Ordnung übereinstimmt.

Physikalische Deutung der Gleichungen.

174. Die van der Waalssche Gleichung liefert unzweifelhaft die bequemste Grundlage, um das Verhalten eines Gases in dem Bereich des Druckes, der Dichte und der Temperatur zu diskutieren, innerhalb dessen man die Gleichung als angenähert richtig betrachten kann — das ist der Bereich, in dem die Abweichungen vom Boyleschen Gesetz klein sind. Wir betrachten nun einige physikalische Eigenschaften eines Gases, die sich aus der van

der Waalsschen Gleichung ableiten lassen. Wir untersuchen zuerst, wie sich Druck und Volumen ändern, wenn man das Gas erwärmt.

Änderungen bei konstantem Volumen.

175. Wir stellen uns vor, daß das Volumen eines die van der Waalssche Gleichung befriedigenden Gases konstant gehalten wird, und nehmen an, daß die Temperatur zuerst gleich T_0 und später gleich T_1 sei.

Sind p_0, p_1 die entsprechenden Drucke, so haben wir

$$(342) \quad \left(p_0 + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = R N T_0$$

$$(343) \quad \left(p_1 + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = R N T_1.$$

Durch Subtraktion erhalten wir

$$(344) \quad (p_1 - p_0) (v - b) = R N (T_1 - T_0)$$

und durch Elimination von $v - b$ aus dieser Gleichung und Gleichung (342)

$$(345) \quad \frac{p_1 - p_0}{T_1 - T_0} \frac{T_0}{p_0} = 1 + \frac{a}{p_0 v^2}.$$

Beziehen sich T_0, p_0 auf eine feste Temperatur, so ist der Zuwachs von T proportional dem von p . Man kann also ein auf konstantem Volumen gehaltenes Gas als Thermometer betrachten, das Ablesungen nach der thermodynamischen Temperaturskala zuläßt, wobei die Ablesung proportional p ist.

Die Beziehung zwischen p_1 und p_0 kann in die Form

$$(346) \quad p_1 = p_0 \{ 1 + \kappa_p (T_1 - T_0) \}$$

gebracht werden, worin κ_p der sogenannte „Druckkoeffizient“ des betreffenden Gases für den Temperaturbereich T_0 bis T_1 ist. Benutzen wir die Relation (346), so reduziert sich Gleichung (345) auf

$$(347) \quad \kappa_p = \left(1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right) \frac{1}{T_0}.$$

κ_p hängt also von der Dichte, nicht aber von der Temperatur ab, so daß für eine gegebene Gasdichte der Druckkoeffizient von der Temperatur unabhängig ist.

Dieses Gesetz ist natürlich bloß innerhalb der Grenzen richtig, in denen die van der Waalssche Gleichung gilt. Regnault¹⁾ hat gezeigt, daß es sehr angenähert unter normalen Bedingungen richtig ist, indem er fand, daß mit verschiedenen Gasen gefüllte Gasthermometer über einen weiten Bereich der Temperatur identische Ablesungen gaben. Neuere und exaktere Experimente haben, wie zu erwarten war, gezeigt, daß das Gesetz keineswegs vollkommen exakt oder von universeller Gültigkeit ist. Vollständige Tabellen der Werte κ_p findet man in dem *Recueil de constantes physiques*²⁾. Als Beispiel mögen die folgenden Werte angegeben werden, die Chappuis 1903³⁾ erhalten hat:

Werte von κ_p .

Temperatur	Für Stickstoff	Für CO ₂
	($p_0 = 1001,9$ mm bei 0° C)	($p_0 = 998,5$ mm bei 0° C)
0° bis 20°	$\kappa_p = 0,003\ 675\ 4$	$\kappa_p = 0,003\ 733\ 5$
0° bis 40°	= 0,003 675 2	= 0,003 729 9
0° bis 100°	= 0,003 674 4	= 0,003 726 2

Callendar⁴⁾ gibt die folgenden Werte für den Druckkoeffizienten (0 bis 100° bei einem Anfangsdruck von 1000 mm) von den drei permanentesten Gasen an:

Luft 0,003 674 25
 Stickstoff . . . 0,003 674 66
 Wasserstoff . . . 0,003 662 54

während Leduc⁵⁾ für Neon und Argon die Werte fand:

Neon $T_0 = 5,47^\circ$ C bis $T_1 = 29,07^\circ$ C $\kappa_p = 0,003\ 664$
 Argon $T_0 = 11,95^\circ$ C bis $T_1 = 31,87^\circ$ C $\kappa_p = 0,003\ 669$

Für ein vollkommenes Gas sollte in Wirklichkeit der Wert $1/273,10$ oder $0,003\ 661\ 7$ betragen. Man sieht, daß der Druckkoeffizient von Wasserstoff dem eines vollkommenen Gases sehr nahe kommt, woraus hervorgeht, daß der Wert von a für Wasserstoff äußerst klein ist. Aus diesem Grunde hat das Comité inter-

¹⁾ Mém. de l'Acad. **21**, 180.
²⁾ S. 234—240. Der Druckkoeffizient κ_p im Bereich θ bis θ' ist dort mit $\beta^{\theta'}$ bezeichnet.
³⁾ l. c. S. 234.
⁴⁾ Phil. Mag. **5**, 92
⁵⁾ Compt. Rend. **164**, 1003 (1917).

nationale des poids et mesures beschlossen, das Wasserstoffthermometer mit konstantem Volumen als Standardthermometer zu wählen. Um dem dennoch bestehenden kleinen Wert von a Rechnung zu tragen, hat sich das Komitee entschlossen, festzusetzen, daß das zu benutzende Gasvolumen so groß sein soll, daß bei 0°C der Druck 1000 mm beträgt.

Änderungen bei konstantem Drucke.

176. Wir betrachten als nächstes ein Gas, das auf dem konstanten Drucke p gehalten wird, während sich das Volumen durch Erwärmung von v_0 auf v_1 verändert. Die zwei zu (342) und (343) des § 175 analogen Gleichungen sind nun:

$$(348) \quad \left(p + \frac{a}{v_0^2}\right) (v_0 - b) = R N T_0$$

$$(349) \quad \left(p + \frac{a}{v_1^2}\right) (v_1 - b) = R N T_1.$$

Vernachlässigen wir das Produkt ab , das von der zweiten Ordnung klein ist, so erhalten wir durch Subtraktion

$$(350) \quad \left(p - \frac{a}{v_0 v_1}\right) (v_1 - v_0) = R N (T_1 - T_0).$$

Wir können einen „Ausdehnungskoeffizienten“ κ_v für den Bereich der Temperatur von T_0 bis T_1 einführen, so daß

$$v_1 = v_0 \{1 + \kappa_v (T_1 - T_0)\},$$

und κ_v gegeben ist durch

$$(351) \quad \kappa_v = \frac{v_1 - v_0}{v_0 (T_1 - T_0)}.$$

Gleichung (350) wird dann lauten

$$\left(p - \frac{a}{v_0 v_1}\right) v_0 \kappa_v = R N$$

und liefert

$$\kappa_v = \frac{R N}{p v_0 - a/v_1}.$$

Eliminieren wir $R N$ aus dieser Gleichung und Gleichung (348), so erhalten wir

$$(352) \quad \kappa_v = \left\{1 + \frac{a}{p v_0} \left(\frac{1}{v_0} + \frac{1}{v_1}\right) - \frac{b}{v_0}\right\} \frac{1}{T_0}.$$

Dieser Ausdruck ist komplizierter als die Formel (347) für den Druckkoeffizienten, da κ_v hier sowohl vom Druck als auch vom Volumen abhängt.

Die folgende Tabelle enthält, ähnlich der Tabelle auf S. 176, einige Werte von κ_v .

Werte von κ_v .

Temperatur	Für Stickstoff ($p = 1001,9$ mm)	Für CO ₂ ($p = 998,5$ mm)	Für CO ₂ ($p = 517,9$ mm)
0° bis 20° .	$\kappa_v = 0,003\ 677\ 0$	$\kappa_v = 0,003\ 760\ 3$	$\kappa_v = 0,003\ 712\ 8$
0° bis 40° .	$= 0,003\ 675\ 0$	$= 0,003\ 753\ 6$	$= 0,003\ 710\ 0$
0° bis 100° .	$= 0,003\ 673\ 2$	$= 0,003\ 741\ 0$	$= 0,003\ 707\ 3$

Weitere Werte findet man in dem *Recueil de constantes physiques*, aus dem die obigen entnommen sind.

Bestimmung von a und b .

177. Aus einer experimentellen Bestimmung des „Druckkoeffizienten“ κ_p gemäß Gleichung (347), kann man die Größe a ohne weiteres erhalten und wenn a bekannt ist, so kann man den Wert von b aus dem Volumkoeffizienten bestimmen.

Benutzen wir zum Beispiel den Wert von Callendar für κ_p von Luft, so haben wir [Gleichung (347)] mit $T_0 = 273,10$

$$\kappa_p = \left(1 + \frac{a}{p_0 v^2}\right) \frac{1}{T_0} = 0,003\ 674\ 25,$$

während

$$\frac{1}{T_0} = 0,003\ 661\ 7.$$

Der Wert von κ_p bezieht sich auf einen Druck von 1000 mm Quecksilber, oder 1,3158 Atm. Bei diesem Drucke ist daher

$$a/v^2 = p_0 T_0 \cdot 0,000\ 012\ 5 = 0,004\ 53 \text{ Atm. Druck.}$$

Für Luft bei 1,3158 Atm. Druck auf die Begrenzung, bestehen also die Kohäsionskräfte in einer scheinbaren Druckverminderung von 0,004 53 Atm. oder etwa einem Dreihundertstel des Ganzen, so daß der Druck im Innern des Gases 1,320 3 Atm. beträgt. Dies wird eine Vorstellung von der Größenordnung der Kohäsionskräfte geben.

Nehmen wir nun an, daß wir es mit einer bestimmten Gasmasse zu tun haben, sagen wir mit einer solchen, für die das Volumen

bei einem Drucke von einer Atmosphäre gleich Eins ist. Bei einem Drucke von 1000 mm Quecksilber ist der Wert von v gleich 0,7599 und das führt zu dem Werte

$$a = 2649,5 \text{ in CGS-Einheiten} = 0,002\ 60 \text{ Atm.}$$

für diese spezielle Gasmasse. Haben wir a in dieser Weise bestimmt, so können wir b aus dem beobachteten Werte von κ_v bestimmen.

178. Die Bestimmung von b ist von besonderem Interesse, da wir daraus direkt den Wert σ , des Moleküldurchmessers oder der Wirkungssphäre berechnen können.

Die Werte von b , die van der Waals mit der eben beschriebenen Methode aus der Diskussion einer großen Zahl von Experimenten von Regnault abgeleitet hat, waren die folgenden:

Luft	0,002 6
Kohlendioxyd . .	0,003 0
Wasserstoff . . .	0,000 69

Die Werte beziehen sich auf eine Gasmasse, die bei einem Drucke von 1000 mm Quecksilber die Volumeneinheit einnimmt.

Eine neuere Methode der Bestimmung von b beruht auf der Messung des Joule-Thomson-effektes. Nach Berechnungen von Rose-Innes¹⁾ leitet Callendar²⁾ folgende Werte für b ab:

Luft	1,62
Stickstoff	2,03
Wasserstoff	10,73

Diese Werte sind gemessen in cm^3 , bezogen auf die Volumeneinheit des Gases. Die entsprechenden Werte, bezogen auf ein cm^3 eines Gases beim Normaldruck, lauten:

Luft	0,002 09
Stickstoff	0,002 55
Wasserstoff	0,000 96

Für Helium hat Kamerlingh Onnes³⁾ den Wert von b bestimmt zu

Helium	0,000 432
------------------	-----------

1) Phil. Mag. 2, 130.

2) Phil. Mag. 5, 48 oder Proc. Phys. Soc. 18, 282.

3) Communications from the Physical Laboratory of Leiden 102 a, 8.

Werte des Moleküllradius $\frac{1}{2} \sigma$.

179. Der Wert von b ist nach Gleichung (324) gleich $\frac{2}{3} N\pi\sigma^3$, und da die Werte von b für ein cm^3 Gas beim Normaldruck bestimmt worden sind, so können wir $N = 2,705 \cdot 10^{19}$ setzen und so σ unmittelbar bestimmen.

Die aus den besten Werten von b abgeleiteten Werte von $\frac{1}{2} \sigma$ lauten wie folgt:

Gas	Wert von b (1 cm^3 Gas)	Beobachter	Wert von $\frac{1}{2} \sigma$
Wasserstoff	0,000 96	Rose-Innes	$1,27 \cdot 10^{-8}$
Helium	0,000 432	Kamerlingh Onnes	$0,99 \cdot 10^{-8}$
Stickstoff	0,002 55	Rose-Innes	$1,78 \cdot 10^{-8}$
Luft	0,002 09	Rose-Innes	$1,66 \cdot 10^{-8}$
Kohlendioxyd . .	0,002 28	van der Waals	$1,71 \cdot 10^{-8}$

Isothermen.

180. Einer der instruktivsten Wege, um die Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur eines Gases darzustellen, besteht darin, „Isothermen“ oder Kurven zu zeichnen, welche die Beziehung zwischen Druck und Volumen zeigen, wenn die Temperatur konstant gehalten wird. Es wird in der Tat zu jeder möglichen Temperatur eine Isotherme geben, und wenn wir uns alle Isothermen in einem Diagramm eingezeichnet denken, in dem die Ordinaten und Abszissen den Druck bzw. das Volumen bedeuten, so haben wir eine vollkommene Darstellung der betreffenden Beziehung.

Isothermen eines idealen Gases.

181. Für ein ideales Gas lautet die Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur

(353)
$$p v = R N T.$$

Um diese Beziehung mit Hilfe von Isothermen darzustellen, nehmen wir p und v als rechtwinklige Achsen und ziehen die Kurven, die man erhält, wenn man dem T in Gleichung (353) verschiedene konstante Werte erteilt. Die Kurven haben alle Gleichungen von der Form $p v = \text{const}$, und bilden so ein System gleichseitiger Hyperbeln, wie es Fig. 6 zeigt. Das sind die Isothermen eines idealen Gases.

Isothermen eines realen Gases.

182. Wir wollen ferner sehen, was für Isothermen der van der Waalsschen Gleichung entsprechen:

$$(354) \quad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RNT,$$

wobei wir aber im Auge behalten müssen, daß diese Gleichung die wahre Beziehung zwischen p , v und T bloß innerhalb eines Bereiches darstellt, in dem die Abweichungen von der idealen Relation (353) klein sind.

Man bemerkt, daß das System der in Fig. 6 gezogenen Kurven, wenn man es als Ganzes um eine Strecke b parallel zur v -Achse verschiebt, das durch die Gleichung

$$(355) \quad p(v - b) = RNT$$

dargestellte System von Isothermen bildet, und wenn man weiter jede Ordinate um eine Strecke a/v^2 parallel zur p -Achse verkürzt, so erhält man das durch die Gleichung (354) dargestellte Isothermensystem.

Aus Gleichung (354) findet man sofort, daß die Punkte, in denen die Isothermen parallel zur v -Achse laufen, d. h. die Punkte der Isothermen, für die $\frac{dp}{dv} = 0$, auf der Kurve

$$(356) \quad p = a \frac{(v - 2b)}{v^3}$$

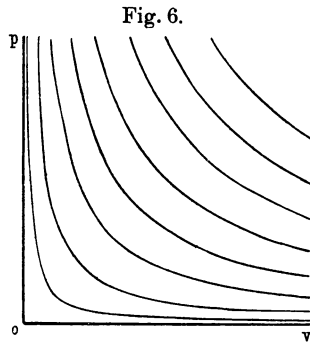
liegen.

Diese Kurve schneidet die v -Achse im Punkte $v = 2b$, so daß es also eine Isotherme gibt, welche die v -Achse im Punkte $v = 2b$ berührt, man findet, daß dies die Isotherme

$$RNT = \frac{1}{4} a/b$$

ist.

Aus Gleichung (356) ergibt sich für den größtmöglichen Wert von p , $v = 3b$, $p = a/27b^3$, so daß in dem Punkte mit diesen Koordinaten (Punkt P in Fig. 7), die hindurchgehende Isotherme zwei zusammenfallende Punkte haben muß, in denen $dp/dv = 0$,

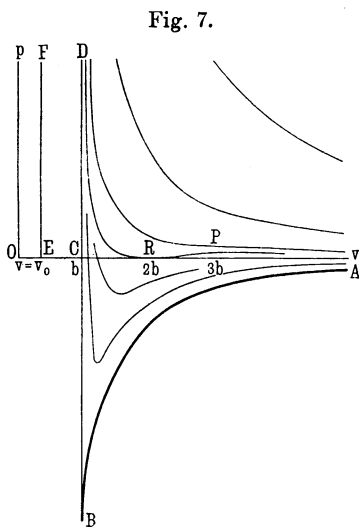


also einen Inflexionspunkt mit horizontaler Tangente. Diese besondere Isotherme ist gegeben durch

$$(357) \quad R N T = \frac{8}{27} \frac{a}{b}.$$

Es ist klar, daß alle Isothermen für Werte von T , die größer sind, als der durch Gleichung (357) gegebene, keine Punkte besitzen können, für die $dp/dv = 0$ ist, und diese sind daher überall konvex gegen die v -Achse.

183. Die Isothermen eines realen Gases werden ähnlich aussehen, wie die in Fig. 7, solange das Gas nicht zu sehr von einem idealen Gase verschieden ist.



Die Isothermen in Fig. 7 werden demgemäß die Isothermen eines realen Gases darstellen, und zwar genau in den von den beiden Achsen weit entfernten Gebieten, jedoch nicht in der Nähe der Achsen. Wir müssen untersuchen, welche Veränderungen an diesen Kurven vorgenommen werden müssen, um die Isothermen eines realen Gases darzustellen.

Die Isotherme $T = 0$ wird in Fig. 7 durch die gebrochene Linie dargestellt, die von der Kurve AB und der vertikalen Linie BCD gebildet wird. Die richtige Isotherme ist jedoch genau bekannt. Wenn man ein Gas bei der Temperatur $T = 0$ komprimiert, bleibt der Druck gleich Null, solange die Moleküle nicht wirklich in Berührung stehen, worauf der Druck sich beliebig steigern läßt, während das Volumen denselben Wert v_0 beibehält, da dies das kleinste Volumen ist, das die Moleküle einnehmen können. Nun findet man leicht, das v_0 , das kleinste Volumen, auf das N Kugeln, jede vom Durchmesser σ , komprimiert werden können, gegeben ist durch

$$v_0 = N \frac{\sigma^3}{\sqrt{2}},$$

während nach Gleichung (324)

$$(358) \quad b = \frac{2}{3} N \pi \sigma^3 = 2,96 v_0.$$

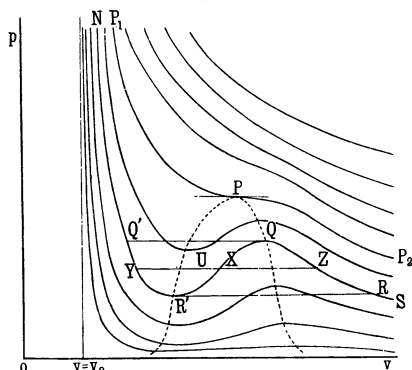
Die Isotherme $T = 0$ ist also nicht die Kurve $ABCD$ in Fig. 7, sondern besteht aus den beiden Linien vE, EF . Denken wir uns die Kurven in Fig. 7 so verzerrt, daß der Punkt B mit E zusammenfällt, und die Kurve $ABCD$ mit den Linien vEF , so werden wir eine Vorstellung von dem Verlauf der Isothermen eines realen Gases erhalten. Wir können uns vorstellen, daß die Kurven etwa ähnlich wie in Fig. 8 liegen werden, in der sowohl die vertikalen als auch die horizontalen Maßstäbe im Vergleich zu den in Fig. 7 angewendeten erheblich vergrößert wurden, jedoch die vertikalen viel mehr als die horizontalen.

184. In dieser Figur wird die Isotherme mit dem Wendepunkt und der horizontalen Tangente darin durch die Linie P_1PP_2 dargestellt, wobei P der Wendepunkt ist. Diese Isotherme entspricht dem Maximalwert von T , bei dem noch dp/dv verschwinden kann.

An jeder Isotherme, die einem kleineren Wert von T entspricht, sagen wir $SQRN$ in Fig. 8, wird es zwei Punkte Q, R geben, in denen dp/dv verschwindet, und demgemäß wird es ein Gebiet QXR geben, innerhalb dessen dp/dv negativ ist. Ein Punkt, sagen wir X innerhalb dieses Bereiches, stellt einen Zustand dar mit der Eigenschaft, daß eine Abnahme des Volumens bei konstanter Temperatur von einer Abnahme des Druckes begleitet ist. Der durch den Punkt X dargestellte Zustand ist demgemäß ein labiler oder unstabiler, da eine kleine Volumenabnahme sogleich eine Tendenz zu weiterer Abnahme in der Form eines unausgeglicheneren äußeren Druckes hervorbringt. Alle Punkte im Innern der Kurve RPQ (des geometrischen Ortes der Punkte, in denen $dp/dv = 0$), werden unstabile Zustände darstellen.

Auf der Isotherme durch X muß es naturgemäß zwei andere Punkte Y, Z geben, die Zustände darstellen, die dieselbe Temperatur und denselben Druck haben, wie X . In jedem dieser

Fig. 8.



beiden Punkte ist dp/dv positiv, so daß die betreffenden Zustände beide stabil sind, und daher beide beobachtbar sein sollten. Der Punkt Z stellt offenbar den Gaszustand dar; wir nehmen an, daß der dem kleineren Volumen entsprechende Punkt Y dem flüssigen Zustand entspreche.

Durch diese Interpretation wird es sofort klar, daß das Gas, wenn es auf einer Temperatur unterhalb der Isotherme $P_1 P P_2$ gehalten wird, durch keine noch so große Kompression in den flüssigen Zustand übergeführt werden kann. Die Temperatur der Isotherme $P_1 P P_2$ muß also die „kritische Temperatur“ der Substanz sein.

Solange die Temperatur unterhalb der kritischen gehalten wird, kann kein noch so großer Druck die Substanz verflüssigen.

Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes.

185. Es ist üblich, ein unterhalb der kritischen Temperatur befindliches Gas als Dampf zu bezeichnen. Wir sehen also, daß die Linie PP_2 in Fig. 8 die Grenzlinie zwischen dem gasförmigen und dem dampfförmigen Zustand ist, und die Linie PP_1 die Grenzlinie zwischen dem gasförmigen und dem flüssigen Zustand. Wir müssen nun noch die Grenzlinie zwischen dem flüssigen und dem Dampfzustand untersuchen, die vorläufig durch das instabile Gebiet dargestellt wird, in dem dp/dv positiv ist. Ist U irgend ein Punkt in diesem Gebiet, so ist es aus physikalischen Erwägungen klar, daß es einen stabilen Zustand geben muß, in dem Druck und Volumen so groß sind, wie im Punkte U . Was für ein Zustand ist das?

Wir ziehen durch U eine Gerade parallel zur v -Achse. Diese schneide irgend eine Isotherme in den Punkten X, Y, Z , wo die beiden letzteren stabile Zustände — den flüssigen bzw. den Dampfzustand — darstellen. Diese Zustände entsprechen dem gleichen Druck, so daß eine gewisse Menge Dampf in dem Zustand Z mit einer gewissen Menge Flüssigkeit im Zustand Y im Gleichgewicht stehen kann. Wir können diese Mengen in entsprechendem Verhältnis so wählen, daß das Volumen des Ganzen durch den Punkt U dargestellt wird. Das gibt uns eine Interpretation der physikalischen Bedeutung des Punktes U .

Wenn der Dampf bei der Temperatur der Isotherme $SZQXY$ komprimiert wird, so bleibt die Substanz ein Dampf, bis der Punkt Z erreicht ist. In diesem Punkte beginnt die Kondensation und während diese fortschreitet, bewegt sich der darstellende Punkt längs der Geraden ZXY , bis sich schließlich, sobald der Punkt Y erreicht ist, die ganze Materie im flüssigen Zustand befindet. Danach durchläuft die Substanz, die sich nun zur Gänze im flüssigen Zustand befindet, die Reihe der durch die Bahnkurve $YQ'N$ dargestellten Zustände.

Man sieht, daß hierin ein willkürliches Element enthalten ist, da die Substanz anstatt die Bahn $SZUYN$ zu beschreiben, ebensogut die Bahn $SRR'YN$ durchlaufen könnte, wo sie gleichfalls stets auf der gleichen Temperatur gehalten wird, oder auch irgend eine andere Bahn, die aus zwei stabilen Zweigen einer Isotherme zusammengesetzt ist, die durch eine Linie konstanten Druckes miteinander verbunden sind. Mit anderen Worten, es gibt keine einzige Beziehung zwischen dem Druck und der Temperatur der Verdampfung oder Kondensation. Dies ist jedoch im Einklang mit den bekannten Eigenschaften der Materie, indem der Bereich ZQ in Fig. 8 unterkühlten Dampf und der Bereich YR überhitzte Flüssigkeit darstellt.

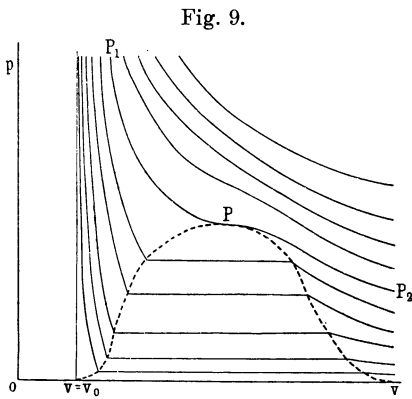
186. Wenn jedoch keine von Oberflächenspannungen, Staubbpartikeln oder anderen äußeren Einwirkungen herrührende Komplikationen auftreten, muß es zu jedem Druck einen bestimmten Siedepunkt geben, so daß der Übergang der Substanz von einem Zustand zum anderen vollkommen bestimmt sein muß, vorausgesetzt, daß die äußeren Bedingungen genau dieselben sind. Bisher sind wir noch nicht zu einer solchen Bestimmung gelangt.

Maxwell¹⁾ sowohl wie Clausius²⁾ versuchten es, die Wege zu bestimmen, auf denen eine Substanz sich bei konstanter Temperatur umwandelt. Die Schlußfolgerung, zu der sie gelangen, lautet, daß die Linie $SZXYN$ in Fig. 8 die wirkliche Isotherme von S nach N darstellt, wenn die Linie ZXY so gewählt wird, daß die Flächen ZQX und XYR gleich sind. Dieser Schluß wird folgendermaßen bewiesen. Wir denken uns die Substanz gehe von Z aus, und werde gezwungen, den Zyklus

¹⁾ Nature 2, 1875; Collected Works, 2, 425.

²⁾ Wied. Ann. 9, 337 (1880.)

von Veränderungen zu durchlaufen, der in Fig. 8 durch die Bahnkurve $ZQXR Y X Z$ dargestellt wird, wobei der erste Teil der Bahnkurve $ZQXR Y$ längs der gekrümmten, und der zweite Teil $Y X Z$ längs der geradlinigen Isotherme genommen ist. Da dies ein geschlossener Kreisprozeß ist, folgt aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik, daß $\int \frac{dQ}{T} = 0$, wo dQ die gesamte der Substanz in jedem kleinen Teile der Bahnkurve zugeführte Wärmemenge ist, und das Integral über die ganze geschlossene Bahnkurve, die den Zyklus darstellt, erstreckt ist. Da die Temperatur während der Bewegung konstant ist, so wird diese Gleichung lauten: $\int dQ = 0$, so daß die Gesamtarbeit, die an dem Gase während des ganzen Zyklus geleistet wird, gleich Null ist. Diese Arbeit ist jedoch auch gleich $\int p dv$ und daher gleich dem algebraisch gerechneten Flächeninhalt der Kurve in Fig. 8, die den Kreisprozeß darstellt. Diese Fläche muß also



verschwinden, wie oben behauptet wurde. Gegen diesen Beweis sind Einwände erhoben worden, es würde uns jedoch zu weit in das Gebiet der Thermodynamik führen, wenn wir diese Frage diskutieren wollten.

187. Die Figur, die man aus Fig. 8 erhält, wenn man die gekrümmten Teile der Isothermen, wie etwa $ZQXR Y$, durch die gerade Linie ZXY ersetzt, wird durch die Fig. 9 dargestellt. Diese Abbildung sollte also demgemäß die Hauptmerkmale der beobachteten Isothermensysteme von wirklichen Substanzen darstellen.

188. Vergleich mit dem Experiment. Die Kurven in Fig. 10 sind die Isothermen von Kohlendioxyd, wie sie in den klassischen Experimenten von Andrews¹⁾ gefunden wurden. Die Zahlen linkerhand bedeuten den Druck, gemessen in Atmosphären,

¹⁾ Phil. Trans. **159**, 575 (1869) und **167**, 421 (1876).

wobei nur die Isothermen oberhalb 47 Atmosphären eingezeichnet sind. Die Zahlen rechterhand bezeichnen die Temperatur der entsprechenden Isothermen, gemessen in Centigraden.

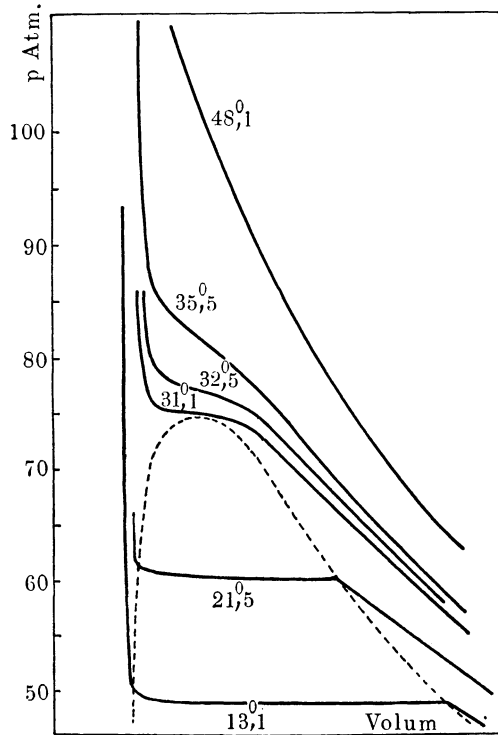
Die der Temperatur 31,1° entsprechende Isotherme ist sehr interessant, da sie der kritischen Isotherme sehr nahe liegt, indem nämlich die kritische Temperatur nach den Angaben von Andrews¹⁾ bei 30,92 liegt. Auf dieser, sowie allen höher liegenden Isothermen, bleibt die Substanz gasförmig, ohne Rücksicht darauf, wie hoch der Druck ist.

An der nächst niederen Isotherme, entsprechend einer Temperatur von 21,5°, bemerken wir ein horizontales Gebiet bei einem Drucke von etwa 60 Atmosphären. Wenn der darstellende Punkt über dieses Gebiet hinweggeht, findet Sieden oder Kondensation statt. Bei einem Drucke von etwa 60 Atmosphären liegt

also der Siedepunkt von Kohlendioxyd bei 21,5°C. Das Verhältnis der Volumina im flüssigen und im Dampfzustand ist gleich dem Verhältnis der beiden Werte von v an den Endpunkten des horizontalen Gebietes — ein Verhältnis von etwa eins zu drei.

Die niederste von allen Isothermen entspricht einer Temperatur von 13,1°C. Hier ist die Unähnlichkeit zwischen den

Fig. 10.



¹⁾ Keesom (1903) gibt an 30,98°, Amagats Versuche führen zu dem Werte 31,35.

Volumina der Flüssigkeit und des Gases größer als früher. In der Tat zeigt eine Betrachtung des allgemeinen in Fig. 9 gegebenen theoretischen Diagramms, daß die Unähnlichkeit um so mehr hervortritt, je mehr die Temperatur abnimmt, so daß bei allen Substanzen der Unterschied zwischen dem flüssigen und dem gasförmigen Zustand allmählich immer ausgesprochener werden muß, je weiter wir uns von der kritischen Temperatur entfernen.

Der kritische Punkt.

189. Der kritische Punkt ist, wie wir gesehen haben, derjenige Punkt, in dem die hindurchgehende Isotherme einen Wendepunkt mit horizontaler Tangente hat. Er ist daher bestimmt durch die Gleichungen

$$(359) \quad \frac{dp}{dv} = 0, \quad \frac{d^2p}{dv^2} = 0.$$

Nehmen wir an, daß der Druck durch die van der Waals'sche Gleichung bestimmt sei

$$(360) \quad p + \frac{a}{v^2} = \frac{RNT}{v-b},$$

so wird aus diesen Gleichungen

$$\frac{2a}{v^3} = \frac{RNT}{(v-b)^2}, \quad \frac{6a}{v^4} = \frac{2RNT}{(v-b)^3}.$$

Lösen wir diese auf, so erhalten wir für die Werte des kritischen Volumens, der kritischen Temperatur und des kritischen Druckes v_c , T_c und p_c

$$(361) \quad v_c = 3b$$

$$(362) \quad RNT_c = \frac{8a}{27b}$$

$$(363) \quad p_c = \frac{a}{27b^2}.$$

Diese Gleichungen liefern die Koordinaten des Punktes P in Fig. 7 (S. 182).

Durch Kombination dieser Gleichungen finden wir als Wert von $p_c v_c$ im kritischen Punkte

$$(364) \quad p_c v_c = \frac{3}{8} RNT_c,$$

woraus hervorgeht, daß in diesem Punkte die Abweichung vom idealen Gaszustand durch den Faktor $\frac{3}{8}$ dargestellt wird.

190. Es ist nun klar, daß der kritische Punkt nicht innerhalb des Gebietes liegt, in dem man die van der Waalsche Gleichung als gute Annäherung ansehen kann, und wir können daher nicht erwarten, daß die Gleichungen (361) und (362) den kritischen Punkt mit Genauigkeit liefern. In der Tat hat man gefunden¹⁾, daß für die meisten Gase das kritische Volumen v_c näher an $2b$ als an $3b$ liegt, während der Wert von RNT_c im allgemeinen etwa $3,7p_c v_c$ beträgt, anstatt, gemäß Gleichung (364), gleich $2,66p_c v_c$ zu sein. Diese Zahlen zeigen jedoch, daß die Gleichungen (361) bis (363) den kritischen Punkt mit einer Genauigkeit von 20 bis 30 Proz. zu bestimmen gestatten und umgekehrt kann man die Gleichungen benutzen, um die Werte a, b mit demselben Genauigkeitsgrad zu bestimmen, wenn der kritische Punkt bekannt ist. Die folgende Tabelle gibt ein Beispiel von auf diese Weise berechneten Werten von a und b :

Substanz	T_c beob. C-Grade	p_c beob. Atm.	a ber.	b ber.	b (S. 180)
Wasserstoff . . .	— 239,9	12,80	0,000 56	0,001 37	0,000 96
Helium	— 267,8	2,3	0,000 0615	0,000 995	0,000 432
Stickstoff	— 147,1	33,49	0,002 59	0,001 65	0,002 55
Luft	— 140,7	37,2	0,002 57	0,001 56	0,002 09
Kohlendioxyd . .	31,1	73	0,007 17	0,001 91	0,002 28

Die reduzierte Zustandsgleichung.

191. Wir wollen die Größen t, p und v einführen, die definiert seien durch

$$(365) \quad t = \frac{T}{T_c}, \quad p = \frac{p}{p_c}, \quad v = \frac{v}{v_c},$$

so daß t das Verhältnis der Temperatur irgend einer Substanz zu ihrer kritischen Temperatur bezeichnet usw. Die Größen t, p, v werden reduzierte Temperatur, reduzierter Druck und reduziertes Volumen genannt.

¹⁾ Siehe § 208; ferner Recueil de Constantes Physiques, Tabelle 83, S. 243.

Nehmen wir an, daß die van der Waalssche Gleichung richtig ist, so haben wir [vgl. die Gleichungen (361) und (363)]

$$(366) \quad p = \frac{a}{27 b^2} p, \quad v = 3 b v, \quad R N T = \frac{8 a}{27 b} t$$

und die van der Waalssche Gleichung reduziert sich auf

$$(367) \quad \left(p + \frac{3}{v^2} \right) \left(v - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} t.$$

Man bemerkt, daß diese Gleichung für alle Gase gleich lautet, da die von einem Gase zum anderen variierenden Größen a und b aus ihr vollständig verschwunden sind. Eine Gleichung, die gleich der van der Waalsschen dazu dient, die Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur in einem Gase auszudrücken, nennt man eine Zustandsgleichung, oder auch manchmal eine charakteristische Gleichung oder Gasgleichung. Die Gleichung (367) wollen wir die „reduzierte“ Zustandsgleichung von van der Waals nennen; sie lautet für alle Gase gleich.

Übereinstimmende Zustände.

192. Nehmen wir für den Augenblick an, daß die van der Waalssche Gleichung als absolut richtig für alle Gase angesehen werden könne, dann geht aus der Gleichung (367) hervor, daß, wenn irgendwelche zwei von den Größen t , p , v gegeben sind auch die dritte bestimmt und für alle Gase gleich ist. Mit anderen Worten, es gibt eine Beziehung von der Form

$$(368) \quad p = f(t, v),$$

in der die Koeffizienten von f unabhängig von der Natur des Gases sind.

193. Nehmen wir nunmehr an, daß die Zustandsgleichung von allgemeinerer Natur ist, als die van der Waalssche, jedoch auch von nur zwei Größen abhängt, die die besondere Struktur des betreffenden Gases bestimmen — zum Beispiel, dieselben zwei, die wie in der van der Waalsschen Gleichung, die Größe und den Kohäsionsfaktor der Moleküle repräsentieren. Sind a und b diese beiden Konstanten, so ist es klar, daß die Zustandsgleichung in der Form

$$(369) \quad p = f(R T, v/N, a, b)$$

geschrieben werden kann.

Darin können wir die Konstanten durch neue ersetzen, und aus Dimensionsgründen folgt nun, daß es möglich sein muß, dies so durchzuführen, daß die Gleichung die Gestalt

$$(370) \quad \frac{p}{p_0} = f\left(\frac{v}{v_0}, \frac{T}{T_0}\right)$$

annimmt, worin p_0 , v_0 , T_0 Konstanten — d. h. Funktionen von a , b , N und R sind —, deren Dimensionen die eines Druckes, eines Volumens und einer Temperatur sind.

Der kritische Punkt wird gegeben sein durch

$$\frac{dp}{dv} = 0, \quad \frac{d^2p}{dv^2} = 0$$

und die Lösung dieser Gleichungen muß die Gestalt haben

$$v_c = c_1 v_0, \quad T_c = c_2 T_0.$$

Aus Gleichung (370) folgt nun, daß außerdem noch die Gleichung $p_c = c_3 p_0$ bestehen muß, worin c_1 , c_2 , c_3 rein numerische Konstanten sind. Macht man nun die Substitution (365), so kommt heraus, daß Gleichung (370) in die Form

$$(371) \quad p = f(t, v)$$

gebracht werden kann, worin die Koeffizienten in f unabhängig von der Natur des Gases sind. Das ist dasselbe Resultat, das, wie wir bereits gesehen haben, für die spezielle Gleichung von van der Waals zutrifft [vgl. Gleichung (368)].

Nehmen wir an, daß die Gleichung in die Gestalt (371) gebracht werden kann, so sagen wir, daß zwei Gase, welche dieselben Werte von t , p und v haben, sich in „übereinstimmenden“ oder „korrespondierenden“ Zuständen befinden. Selbstverständlich genügt es, daß zwei von den drei Größen t , p und v für beide Gase gleich sind, damit sie sich in korrespondierenden Zuständen befinden.

194. Das Gesetz der korrespondierenden Zustände. Es ist mitunter behauptet worden, es sei ein Naturgesetz, daß, wenn zwei von den Größen t , p und v für zwei Gase gleich sind, auch die dritte Größe übereinstimmen müsse, und dieses zugrundegelegte Gesetz wurde „Gesetz der korrespondierenden Zustände“

genannt. Die Bedingung für die Richtigkeit des Gesetzes ist, wie wir bereits gesehen haben, die, daß die reduzierte Zustandsgleichung in die Form (371) gebracht werden kann, und dies wiederum verlangt, daß die Natur des Gases durch bloß zwei physikalische Konstanten sich bestimmen läßt, wie zum Beispiel das a und b von van der Waals. Es wird sich später zeigen, in welchem Bereich das Gesetz zutrifft. Es ist offenbar keine Frage, daß das Gesetz in erster Näherung richtig ist, da ja auch die van der Waalssche Gleichung in erster Näherung richtig ist.

Augenscheinlich behauptet das Gesetz der korrespondierenden Zustände, daß, wenn Verlängerungen oder Verkürzungen in den Maßstäben vorgenommen werden, mit denen p und v gemessen werden, die Isothermen aller Gase gleich gemacht werden können. Wie Raveau¹⁾ gezeigt hat, kann man diese Aussage noch in eine andere Form bringen, nämlich so, daß graphische Darstellungen, in denen $\log p$, $\log v$ und $\log T$ als Koordinaten aufgetragen sind, für alle Gase gleich aussehen müssen, wenn das Gesetz der korrespondierenden Zustände richtig ist.

Man hat sehr viel Arbeit aufgewendet, um die Richtigkeit des Gesetzes der korrespondierenden Zustände zu beweisen. Einige der erzielten Resultate sollen später besprochen werden (§ 196 bis 199).

Andere Zustandsgleichungen.

Die empirische Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes.

195. Nach dem Vorgang von Kamerlingh Onnes wollen wir eine Größe K einführen, die für ein Gas definiert ist durch

$$372) \quad K = \frac{RNT_c}{p_c v_c}.$$

Aus Dimensionsgründen ist es klar, daß K eine reine Zahl sein muß. Gemäß der van der Waalsschen Gleichung sollte K gleich 2,66 sein, der Wert von K für wirkliche Gase ist jedoch ungefähr 3,7 (vgl. § 208). Wir wollen ferner setzen

$$373) \quad v_K = \frac{v}{K}.$$

¹⁾ Journ. de Phys. 6, 432 (1897).

Mit dieser Bezeichnung reduziert sich die van der Waalssche Gleichung (367) auf

$$(374) \quad \left(p + \frac{27}{64 v_K^2} \right) \left(v_K - \frac{1}{8} \right) = t,$$

was auch in der Form geschrieben werden kann

$$(375) \quad \left\{ \begin{aligned} p v_K &= \frac{t}{1 - \frac{1}{8 v_K}} - \frac{27}{64 v_K} \\ &= t \left\{ 1 + \frac{1}{v_K} \left(\frac{1}{8} - \frac{27}{64} \cdot \frac{1}{t} \right) + \frac{1}{64 v_K^2} + \frac{1}{512 v_K^3} + \dots \right\}. \end{aligned} \right.$$

Unzählige Beobachter haben gefunden, daß eine Gleichung von diesem Typus nicht geeignet ist, die verschiedenen Zustände eines Gases darzustellen, und so hat Kamerlingh Onnes die allgemeinere empirische Formel

$$(376) \quad p v_K = t \left\{ 1 + \frac{\mathfrak{B}}{v_K} + \frac{\mathfrak{C}}{v_K^2} + \frac{\mathfrak{D}}{v_K^4} + \frac{\mathfrak{E}}{v_K^6} + \frac{\mathfrak{F}}{v_K^8} \right\}$$

vorgeschlagen, wo \mathfrak{B} , \mathfrak{C} , \mathfrak{D} selbst Reihen von der Form

$$(377) \quad \mathfrak{B} = b_1 + \frac{b_2}{t} + \frac{b_3}{t^2} + \frac{b_4}{t^4} + \frac{b_5}{t^6}$$

sind.

Diese Entwicklung enthält nicht weniger als 25 frei wählbare Koeffizienten. Wäre die van der Waalssche Gleichung richtig, so müßten davon alle mit Ausnahme von b_1 , c_1 , b_1 , e_1 , f_1 und b_2 verschwinden, deren Werte durch folgende Tabelle dargestellt würden:

	1	2
$10^3 b \dots$	125,000	— 416,666
$10^4 c \dots$	156,25	0,0
$10^5 b \dots$	195,3125	0,0
$10^7 e \dots$?	0,0
$10^9 f \dots$?	0,0

worin die Werte von e_1 , f_1 nicht eingetragen wurden, da diese durch Vergleich mit (375) nicht bestimmt werden können, da wir Glieder mit v^{-5} , v^{-7} usw. in (376) vernachlässigt haben.

Wenn das van der Waalssche Gesetz unrichtig wäre, jedoch das allgemeine Gesetz der korrespondierenden Zustände richtig, so müßten die Koeffizienten in den Entwicklungen (376), (377) für alle Gase gleich sein.

196. Kamerlingh Onnes¹⁾ findet, daß eine allgemeine Zustandsgleichung vom Typus (371) aufgestellt werden kann, die mit großer Genauigkeit die Beobachtungen von Amagat an Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und $C_4H_{10}O$ wiedergibt, ebenso die von Ramsay und Young an $C_4H_{10}O$ und von Young an Isopentan (C_5H_{12}). Die so gefundenen Koeffizienten dieser Gleichung sind in der folgenden Tabelle enthalten:

	1	2	3	4	5
$10^3 b$. . .	117,796	— 228,038	— 172,891	— 72,765	— 3,172
$10^4 c$. . .	135,580	— 135,788	295,908	160,949	51,109
$10^6 d$. . .	66,023	— 10,968	— 137,157	55,851	— 27,122
$10^7 e$. . .	— 179,991	648,583	— 490,683	97,940	4,582
$10^8 f$. . .	142,348	— 547,249	508,536	— 127,736	12,210

Der Umstand, daß dieselbe Zustandsgleichung für alle diese sechs Gase gültig ist, zeigt in der Tat den weiten Anwendungsbereich des Gesetzes der korrespondierenden Zustände. Andererseits wurden die Koeffizienten der Zustandsgleichung von Argon von Kamerlingh Onnes und Crommalin²⁾ bestimmt und es zeigt sich, daß sie beträchtlich von den in der Tabelle enthaltenen abweichen. In einer späteren Abhandlung³⁾ sprechen die Autoren die Meinung aus, daß die Abweichung des Argons von der Standardgleichung dem Fehlen der gewöhnlichen Kompressibilität der Moleküle von normalen Substanzen zugeschrieben werden könnte; mit anderen Worten, das Argonmolekül gleicht eher der idealen elastischen Kugel als die Moleküle der oben erwähnten Substanzen.

197. Ein Vergleich der Koeffizienten in der obigen Tabelle und jener der Tabelle des § 195 zeigt sofort, daß die van der Waalssche Gleichung ganz und gar nicht imstande ist, die wahre Zustandsgleichung darzustellen; in der Tat ist ihre Genauigkeit, wie wir bereits gesehen haben, auf den Zustandsbereich beschränkt, in dem sich das Gas beinahe wie ein ideales Gas verhält, oder mit anderen Worten, auf große Werte von t und v .

¹⁾ Enzykl. d. math. Wissensch. V, 10, 729 oder Communications from the Physical Laboratory of Leiden XI. Suppl. 23, 115.

²⁾ Communications from the Physical Laboratory of Leiden 118 b, 24 (1910).

³⁾ l. c. 121 b, 25 (1911).

Kamerlingh Onnes hat die Vermutung ausgesprochen¹⁾, daß die van der Waalssche Gleichung mit den Beobachtungen besser übereinstimmen dürfte, wenn man sie auf ein Gas anwendet, in dem die molekularen Bedingungen den von van der Waals betrachteten näher kommen. Er hat daher die Isothermen von Helium untersucht, und fand, daß sie zwischen 100°C und -217°C sehr gut durch die Gleichung

$$pv = NRT + \frac{NRTb - a}{v} + \frac{5}{8} \frac{NRTb^2}{v^2}$$

dargestellt werden, was einfach die durch Einbeziehung der Boltzmannschen Korrektur zweiter Ordnung richtiggestellte van der Waalssche Gleichung ist. Wir müssen jedoch bemerken, daß der Wert von T_c für Helium sehr niedrig ist, etwa 5,3° abs., so daß der von Kamerlingh Onnes untersuchte Temperaturbereich von etwa $t = 10$ bis $t = 70$ reicht, und für diese hohen Werte von t muß die van der Waalssche Gleichung auf jeden Fall eine gute Näherung liefern.

Die Zustandsgleichung von Clausius.

198. Man hat verschiedene Versuche gemacht, die van der Waalssche Gleichung durch Einführung von mehr willkürlichen Konstanten zu verbessern, die man so wählen kann, daß die Gleichung mit dem Experiment besser übereinstimmt.

Die beste dieser Gleichungen ist die von Clausius, nämlich

$$(378) \quad \left(p + \frac{a'}{T(v+c)^2} \right) (v-b) = NRT.$$

Setzen wir darin $c = 0$, so wird die Gleichung der van der Waalsschen ähnlich, wobei aber das a der van der Waalsschen Gleichung durch a'/T ersetzt ist; mit anderen Worten, anstatt daß a konstant ist, wird angenommen, daß es der Temperatur umgekehrt proportional sei. Man hat gefunden, daß für einige Gase die Gleichung von Clausius, in dieser Weise reduziert, besser die Beobachtungen darstellt als die van der Waalssche Gleichung.

Setzt man jedoch c in (378) nicht gleich Null, sondern behandelt es als willkürliche Konstante und wählt es so, daß es

¹⁾ Communications from the Physical Laboratory of Leiden, 102 a (1907).

den Beobachtungen genügt, so findet man, daß es keineswegs die Tendenz hat, zu verschwinden. Die folgende Tabelle enthält die Werte von a' , b und c , die von Sarrau¹⁾ als beste Näherungen zu den Beobachtungen von Amagat angegeben worden sind:

Gas	a'	b	c	c/b
Stickstoff	0,4464	0,001359	0,000263	0,19
Sauerstoff	0,5475	0,000890	0,000686	0,75
Äthylen	2,688	0,000967	0,001919	1,98
Kohlendioxyd	2,092	0,000866	0,000949	1,10

199. Das Gesetz der korrespondierenden Zustände. Wir haben bereits gesehen, daß, wenn die van der Waals'sche Gleichung richtig wäre, das Gesetz der korrespondierenden Zustände als notwendige Konsequenz folgen würde, da in der van der Waals'schen Gleichung nur zwei Konstanten a und b enthalten sind, die die Maßstäbe liefern, an denen Druck und Volumen in reduzierten Koordinaten gemessen werden können.

In der Gleichung von Clausius [Gleichung (378)] jedoch gibt es drei einzelne Konstanten a' , b und c , und von diesen liefern zwei, nämlich b und c verschiedene Maßstäbe, an denen das Volumen gemessen werden kann: diese beiden Maßstäbe werden nur dann identisch, wenn b und c in einem konstanten Verhältnis zueinander stehen. Wenn also das Gesetz der korrespondierenden Zustände richtig wäre, so müßte das Verhältnis c/b für alle Gase das gleiche sein. Die letzte Spalte der obigen Tabelle zeigt jedoch, daß die Werte von c/b auch nicht annähernd konstant sind.

200. Clausius hat ursprünglich die Formel (378) erdacht, in dem Bestreben eine Formel zu finden, die den Beobachtungen von Andrews an Kohlendioxyd genügt. Es zeigte sich, daß man diese Formel in gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen an Kohlendioxyd bei hohen Dichten bringen kann, daß jedoch bei kleinen Dichten die Formel von van der Waals die Beobachtungen besser wiedergibt, wie auch zu erwarten war²⁾.

¹⁾ Compt. Rend. **114**, 639, 718, 845 (1882).

²⁾ Siehe ein Diagramm bei Berthelot, Arch. Néerl. **5**, 420 (1900), abgedruckt im Recueil de Constantes Physiques, S. 246.

Ferner zeigte sich, daß die Gleichung (378), obschon sie in dem Falle des Kohlendioxyds zum Teil erfolgreich war, bei anderen Gasen nicht in gleicher Weise zum Erfolg führte, und Clausius schlug daher die allgemeinere Form vor

$$\left\{ p + \left(\frac{a''}{T^{n-1}} - a''' T \right) \frac{1}{(v+c)^2} \right\} (v-b) = RNT,$$

die fünf willkürliche Konstanten enthält. Für Kohlendioxyd findet man $n = 2$ und $a''' = 0$, so daß sich die Gleichung auf (378) reduziert, für andere Gase jedoch nähern sich n und a''' keineswegs diesen Werten. So findet zum Beispiel Clausius¹⁾, daß für Äther $n = 1,192$ und für Wasserdampf $n = 1,24$ ist, während man, um mit den Beobachtungen an Alkohol in Übereinstimmung zu kommen, n selbst als Funktion der Temperatur und des Druckes ansehen muß, da seine Werte von 1,087 bei 0°C bis 0,184 bei 240°C variieren.

Es ist selbstverständlich, daß keine dieser Formeln endgültig ist und es ist möglich, mit ihrer Erweiterung unbeschränkt fortzufahren, ohne zu einer völlig befriedigenden Formel zu gelangen, was man in der Tat hätte aus dem Umstand vorwegnehmen können, daß sie rein empirischer Natur sind, und nicht auf einer befriedigenden theoretischen Basis ruhen.

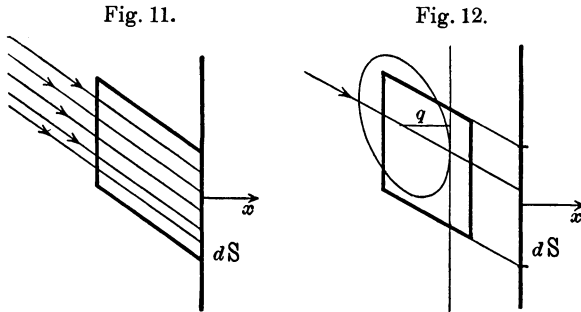
Allgemeine Berechnung des Druckes.

201. Wir wollen nun untersuchen, was für eine Art von Formel aus der kinetischen Theorie für die allgemeine Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur vorausgesagt werden kann, es wird sich jedoch zeigen, daß die erhaltene Formel von so komplizierter Natur ist, daß es nicht möglich ist, sehr weit vorzudringen.

Wir werden die Berechnungen des § 146 modifizieren, so daß man sie anwenden kann, ohne daß eine Annahme über die Größe oder Struktur der Moleküle gemacht wird. Bei dieser Berechnung schätzten wir die Zahl der Moleküle ab, die Geschwindigkeiten zwischen den gegebenen Grenzen $du dv dw$ haben und auf das Element dS in der Zeit dt auffallen und wir zeigten, daß sie gleich der Zahl jener Moleküle war, die zu Beginn des Intervalls dt

¹⁾ Vgl. Preston, Theory of Heat, S. 511.

innerhalb eines bestimmten Volumenelementes $u dS dt$ lagen. (Vgl. Fig. 11.) Von den allgemeineren Molekülen, die wir nun betrachten, müssen wir annehmen, daß sie außer den Koordinaten für Lage und Geschwindigkeit des Schwerpunktes u, v, w, x, y, z eine Anzahl von Koordinaten $\xi_1, \xi_2 \dots$ besitzen, die ihre Richtung und ihren inneren Zustand bestimmen. Alle Moleküle in dem Gefäß, seien sie nun chemisch gleich oder nicht, können in Klassen $\alpha, \beta, \gamma \dots$ eingeteilt werden, so daß alle Moleküle in irgend einer Klasse untereinander chemisch gleich sind, ihre Koordinaten $\xi_1, \xi_2 \dots$ zwischen den bestimmten Grenzen $d\xi_1, d\xi_2 \dots$ liegen und die Komponenten ihrer Geschwindigkeiten u, v, w in



einem bestimmten Gebiet $du dv dw$. Alle Moleküle in einer der Klassen stellen also einen Hagelschauer von parallel zueinander sich bewegenden Molekülen dar, die während der Bewegung einander, was ihre dynamische Bestimmung betrifft, gleich bleiben, solange sie nicht durch Stöße beeinflusst werden.

Für irgend eine besondere Klasse von Molekülen, sagen wir α , möge q die senkrechte Distanz vom Schwerpunkt des Moleküls zu derjenigen Tangentialebene an die Oberfläche des Moleküls zu Beginn des Zeitintervalls dt bedeuten, die senkrecht zur x -Achse und daher parallel zu dS steht. Die entsprechende senkrechte Distanz am Ende des Zeitintervalls dt wird gleich sein

$$q + dq/dt \cdot dt.$$

Die Moleküle der Klasse α , die in einem Zeitintervall dt auf dS auftreffen werden, sind jene, deren Schwerpunkte zu Beginn dieses Intervalls innerhalb eines bestimmten zylindrischen Volumens liegen, wie in Fig. 12. Der Querschnitt dieses Gebietes

ist gleich dS und dieses ist begrenzt von Ebenen in den Abständen q und $q + u dt + \frac{dq}{dt} \cdot dt$ von dS . Das Volumen dieses zylindrischen Elementes ist demgemäß

$$\left(u + \frac{dq}{dt}\right) dS dt$$

und wenn ν_α die Dichte der Moleküle der Klasse α in diesem bestimmten Volumenelement ist, wird die Zahl der Stöße gegen dS in dem Intervall dt gleich sein

$$(379) \quad \nu_\alpha \left(u + \frac{dq}{dt}\right) dS dt.$$

Die Impulse, die auf die Fläche dS in der Zeit dt übertragen werden, können in zwei Teile geteilt werden, sagen wir ϖ_1 und ϖ_2 , so daß ϖ_1 die Summe der Impulse ist, die von den Molekülen bis zu dem Augenblick übertragen wird, in dem ihr Schwerpunkt in der Richtung senkrecht auf die Begrenzung zu Ruhe gekommen ist (das ist der Augenblick, in dem $u = 0$) und ϖ_2 die Summe der übrigbleibenden Teile der Impulse ist.

Jeder der in dem Ausdruck (379) aufgezählten Stöße trägt zu ϖ_1 den Beitrag $m u$ bei, so daß

$$(380) \quad \varpi_1 = \sum m \nu_\alpha \left(u + \frac{dq}{dt}\right) u dS dt$$

ist, wo die Summation über alle Klassen von Molekülen $\alpha, \beta, \gamma \dots$ zu erstrecken ist, für die u positiv ist.

Der Wert von ϖ_2 wird offenbar genau analog dem von ϖ_1 sein. Wir können annehmen, daß er dem Ausdruck (380) genau gleicht, bis auf den Umstand, daß die Summation über alle Klassen von Molekülen zu erstrecken ist, für die u negativ ist.

Durch Addition der Ausdrücke von ϖ_1 und ϖ_2 findet man

$$(381) \quad \varpi_1 + \varpi_2 = \sum m \nu_\alpha \left(u + \frac{dq}{dt}\right) u dS dt,$$

worin die Summation sich über alle Klassen von Molekülen erstreckt. Man sieht sofort, daß bei der Ausführung der Summation die Glieder mit $\frac{dq}{dt}$ verschwinden müssen. Da ferner $\varpi_1 + \varpi_2 = p dS dt$, haben wir

$$(382) \quad p = \sum m \nu_\alpha u^2$$

analog zu unserer früheren Gleichung (306). Die Summation erstreckt sich über alle Werte von u , so daß die Gleichung in den äquivalenten Formen

$$(383) \quad p = \left(\sum \nu_\alpha \right) R T = \frac{\sum \nu_\alpha}{2h}$$

geschrieben werden kann.

Obschon wir nun bewiesen haben, daß sich dieses allgemeine Resultat in einer sehr einfachen Form ausdrücken läßt, so muß doch daran erinnert werden, daß die Bedeutung des Symbols ν_α sehr kompliziert ist. Demgemäß kann die Auswertung von p nur in sehr einfachen Fällen vollständig ausgeführt werden.

202. Wir wollen uns überlegen, was für eine Gestalt das Problem annimmt, wenn man sich vorstellt, daß die Moleküle alle kugelförmig sind, und einen bestimmten Durchmesser σ haben, der nicht als sehr klein angesehen werden kann. In diesem Falle wird q identisch mit $\frac{1}{2}\sigma$, so daß dq/dt verschwindet. Die Klassen α, β, γ von Molekülen sind nun, wie früher in § 146 nur durch die verschiedenen Werte für die Geschwindigkeitskomponenten u, v, w unterschieden und $\sum \nu_\alpha$ kann ersetzt werden durch ν_b , wo ν_b die Dichte der Molekülmittelpunkte in einem Volumenelement bedeutet, in einer eben größeren Entfernung als $\frac{1}{2}\sigma$ von der Begrenzung.

In der Bezeichnung des § 67 [Gleichung (124)] ist, wie wir gefunden haben, die „effektive molekulare Dichte“ ν_1 in irgend einem Punkte gegeben durch die Gleichung

$$(384) \quad \nu_1 = N \frac{I(b, c, d \dots)}{I(a, b, c, d \dots)},$$

die den Wert von ν_1 im Punkte x_a, y_a, z_a berechnen läßt. Hier ist $I(a, b, c, d \dots)$ das über den ganzen Phasenraum mit Ausnahme der durch den § 36 ausgeschlossenen Teile integrierte Volumenelement.

Das über den ganzen Phasenraum integrierte Volumenelement ist, wie in § 65 gleich Ω^N , wo Ω das Volumen des Gefäßes ist, in dem nach Annahme das Gas eingeschlossen ist. Die ausgeschlossenen Teile gehören zu zwei Typen.

Zunächst haben wir das durch die Gleichungen (60) bestimmte Gebiet auszuschließen, worin $\varphi(x_a, y_a, z_a) < \frac{1}{2}\sigma$. Diese Ausschließung kann vollkommen durch Beschränkung der Größe

unseres Gefäßes in Rechnung gesetzt werden, indem man annimmt, daß es durch eine Schicht von der Dicke $\frac{1}{2}\sigma$ vom Innern getrennt sei. Ist das übrigbleibende Volumen gleich Ω' , dann wird der korrigierte Wert des Integrals $I(a, b, c\dots)$ offenbar lauten Ω'^N .

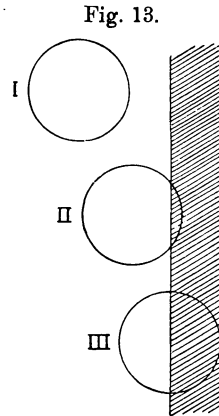
Ferner müssen wir aus dem Phasenraum diejenigen Gebiete ausschließen, die gegeben sind durch

$$(385) \quad (x_a - x_b)^2 + (y_a - y_b)^2 + (z_a - z_b)^2 < \sigma^2.$$

Wir wollen den Beitrag zu dem ganzen Integral Ω'^N betrachten, der auf Grund dieser besonderen Ausschließung entfernt werden muß. Das ganze Integral möge alle möglichen Wege darstellen, um die Mittelpunkte der Moleküle $A, B\dots$ über das Volumen Ω' zu verteilen, wobei jede Lage für jedes Molekül in gleicher Weise möglich ist. In diesem Falle stellt der Beitrag, der die Bedingung (385) befriedigt, alle Anordnungen dar, für die die Mittelpunkte von A und B in einer Entfernung σ voneinander liegen.

In Fig. 13 möge der schraffierte Teil die Schicht von der Dicke $\frac{1}{2}\sigma$ an der Begrenzung des Gefäßes bedeuten, und die Kreise mögen die möglichen Lagen für das Molekül B vom Durchmesser σ darstellen.

Ist B in einer Lage, in der sein Mittelpunkt sich in einer größeren Entfernung als σ von der Begrenzung des Volumens Ω' befindet, so ist das Verhältnis der im Phasenraum dargestellten Konfigurationen, in denen die Bedingung (385) befriedigt ist — oder was dasselbe ist, in denen der Mittelpunkt von A innerhalb einer Kugel vom Radius σ liegt, welche B umgibt —, gleich dem Verhältnis des Volumens dieser Kugel zu dem ganzen Volumen, das dem Mittelpunkt von A zur Verfügung steht, und daher gleich $\frac{4}{3}\pi\sigma^3/\Omega'$. Ist jedoch B in einer Lage, in der sein Mittelpunkt sich in einer kleineren Entfernung als σ von der Begrenzung des Volumens Ω befindet, wobei es sich in einer Lage wie in I in Fig. 13 befinden kann, in der sein Mittelpunkt sich in einer größeren Entfernung als $\frac{1}{2}\sigma$ von der Begrenzung befindet, oder wie in II in Fig. 13, wo sein Mittelpunkt eine kleinere Distanz als $\frac{1}{2}\sigma$ von der Begrenzung hat, dann ist das



fragliche Verhältnis kleiner als das eben gefundene, da nunmehr A bloß in dem Teile der Kugel vom Radius σ , die B umgibt, liegen kann, der im Innern des Volumens Ω' liegt. Wenn schließlich B in der Lage III ist, so ist das Verhältnis bloß die Hälfte der obigen Größe, nämlich $\frac{2}{3} \pi \sigma^3 / \Omega'$, da es nunmehr für A bloß möglich ist, im Innern einer der Halbkugeln der Kugel um B zu liegen. Nimmt man das Mittel über alle Lagen von B , so ist es offenbar berechtigt, diese Ausnahmefälle außer acht zu lassen, und wir kommen zu dem Resultat, daß das Verhältnis der Fälle, in denen die Bedingung (385) befriedigt ist, gleich ist $\frac{4}{3} \pi \sigma^3 / \Omega'$. Würde also die Bedingung (385) das einzige Gebiet definieren, das man auszuschließen hätte, so würde sich das ganze Integral Ω'^N um $\frac{4}{3} \pi \sigma^3 / \Omega'^{N-1}$ verkleinern.

Es gibt nun aber $\frac{1}{2} N(N-1)$ solche Bedingungen entsprechend allen möglichen Paaren von Molekülen. Die gesamte Verminderung ist also $\frac{1}{2} N(N-1)$ mal größer als der obige Betrag. Davon muß eine Größe abgezogen werden, welche Gebiete darstellt, in denen zwei der Bedingungen vom Typus (385) auf einmal befriedigt sind. Dies muß abermals korrigiert werden, in Anbetracht der Möglichkeit, daß mehr als zwei von diesen Bedingungen auf einmal befriedigt sind, und so unbegrenzt weiter.

Auf diese Weise erhalten wir eine Entwicklung nach fallenden Potenzen von Ω' , deren zwei erste Glieder, wie wir gezeigt haben, lauten,

$$(386) \quad I(a, b, c, d \dots) = \Omega'^N - \frac{2}{3} \pi \sigma^3 N(N-1) \Omega'^{N-1} + \dots$$

Das Integral $I(b, c, d \dots)$ kann auf ähnliche Weise ausgewertet werden, nur mit dem Unterschied, daß in diesem Falle angenommen ist, daß das Molekül A bereits mit der Begrenzung in Berührung steht, und sich daher in der Lage III in Fig. 13 befindet. Daher ist der für die Mittelpunkte der Moleküle $B, C, D \dots$ zur Verfügung stehende Raum gleich $\Omega' - \frac{2}{3} \pi \sigma^3$ an Stelle des obigen Ω' und die Zahl der Moleküle ist $N-1$ anstatt N . Machen wir die nötigen Änderungen in Gleichung (386), so erhalten wir eine Entwicklung von der Form

$$(387) \quad \begin{cases} I(b, c, d \dots) = (\Omega' - \frac{2}{3} \pi \sigma^3)^{N-1} \\ \quad \quad \quad - \frac{2}{3} \pi \sigma^3 (N-1)(N-2) (\Omega' - \frac{2}{3} \pi \sigma^3)^{N-2} + \dots \end{cases}$$

Gleichung (384) führt demgemäß zu dem Werte

$$\begin{aligned} \nu_b &= N \frac{(\Omega' - \frac{2}{3} \pi \sigma^3)^{N-1} - \frac{2}{3} \pi \sigma^3 (N-1)(N-2)(\Omega' - \frac{2}{3} \pi \sigma^3)^{N-2} + \dots}{\Omega'^{N-2} \frac{2}{3} \pi \sigma^3 N(N-1) \Omega'^{N-1} + \dots} \\ &= \frac{N}{\Omega'} \left(1 + \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \frac{N-1}{\Omega'} + \dots \right), \end{aligned}$$

wenn wir bis zum zweiten Gliede entwickeln; und da wir in der Grenze setzen können

$$\frac{N-1}{\Omega'} = \frac{N}{\Omega'} = \frac{N}{\Omega} = \nu,$$

erhalten wir ν_b in der Form

$$(388) \quad \nu_b = \nu + \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \nu^2 + \dots$$

Benutzen wir diesen Wert für ν_b in Gleichung (383), so erhalten wir die Gleichung

$$(389) \quad p = \frac{\nu_b}{2h} = \left(\nu + \frac{2\pi\sigma^3}{3} \nu^2 + \dots \right) RT,$$

was mit Gleichung (325) in den beiden ersten Gliedern übereinstimmt.

Diese Methode kann man offenbar benutzen, um die Entwicklung (388) für ν_b bis zu so viel Gliedern zu erhalten, als man wünscht; die Rechnungen sind jedoch recht mühevoll und die Resultate von geringem Wert, da sie die Annahme enthalten, daß die Moleküle kugelförmig sind. Diese Annahme mag vielleicht zu leidlich richtigen Resultaten führen, wenn wir uns bloß mit den Gliedern erster Ordnung befassen, es kann jedoch kaum erwartet werden, daß sie zu richtigen Ergebnissen führt, was die Glieder von zweiter und von höherer Ordnung betrifft.

203. Wir haben ferner zu untersuchen, wie man auf das Vorhandensein von Kohäsionskräften in der Druckgleichung Rücksicht nehmen kann. Der physikalische Effekt von Kohäsionskräften ist bereits (§ 161) erläutert worden, als wir die van der Waals'sche Gleichung ableiteten, so daß wir sofort mit der Vorstellung eines Kraftfeldes an und nahe der Begrenzung des Gases beginnen können. Der Effekt dieses Kraftfeldes auf das Gas als Ganzes wird darin bestehen, daß die Dichte des Gases in Punkten in der Nähe der Begrenzung geändert wird.

Ist χ der Betrag an Arbeit, der aufgewendet werden muß, um ein Molekül aus einem Punkte im Innern des Gases zu der

Begrenzung zu ziehen, entgegen den anziehenden Kohäsionskräften, dann ist die Dichte an der Begrenzung, sagen wir ϱ_0 , gemäß Gleichung (232) gegeben durch

$$(390) \quad \varrho_0 = \varrho \cdot e^{-2hx},$$

wo ϱ die Dichte im Innern des Gases ist, und daher gleich der mittleren Dichte des Gases als Ganzen. Ist der Effekt der Kohäsionskräfte klein, so wird die Gasdichte annähernd überall gleich sein und χ von der Form $\varrho \psi$, wo ψ unabhängig von der Dichte ist.

Offenbar hängt der Druck in dem Gase bloß von der Gasdichte in der der Begrenzung anliegenden Schicht ab und ist daher für das betrachtete Gas ebenso groß, wie er für ein von Kohäsionskräften unbeeinflusstes Gas wäre, das überall die gleiche Dichte ϱ_0 hätte. Daher ist der Druck gegeben durch

$$(391) \quad p = \nu_b(\varrho_0) R T,$$

wo $\nu_b(\varrho_0)$ die effektive Dichte ν_b für ein Gas von der Dichte ϱ_0 bedeutet, während der Wert von ϱ_0 durch Gleichung (390) bestimmt ist.

204. Die Gleichung (391) drückt die allgemeine Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur aus. Benutzen wir den Wert von ν_b , der von Gleichung (388) geliefert wird, so wird daraus

$$(392) \quad p = R T (\nu e^{-2hx} + \frac{2}{3} \pi \sigma^3 \nu^2 e^{-4hx} + \dots).$$

Die Klammer auf der rechten Seite kann als Produkt von e^{-2hx} und einer Entwicklung nach Potenzen von $\sigma^3 e^{-2hx}$ angesehen werden. Führen wir eine neue Größe σ_c ein, die definiert ist durch

$$(393) \quad \sigma_c = \sigma e^{-2/3 hx},$$

so wird der Druck gegeben sein durch

$$(394) \quad p = R T \nu(\sigma_c) e^{-2hx},$$

worin

$$(395) \quad \nu_b(\sigma_c) = \nu + \frac{2 \pi \sigma_c^3}{3} \nu^2 + \dots$$

ist, und daher dieselbe Funktion von σ_c darstellt, wie ν_b von σ .

Kleine Abweichungen vom Boyleschen Gesetz.

205. Sind die Abweichungen vom Boyleschen Gesetz klein, so kann χ durch $\varrho\psi$ ersetzt werden und σ_c mit σ identifiziert werden. Daher kann man in Gleichung (394) $e^{-2h\chi}$ ersetzen durch $1 - 2h\varrho\psi$ oder $1 - \frac{\varrho\psi}{RT}$ und $v_b(\sigma_c)$ wird identisch mit v_b oder $v(1 + \frac{2}{3}\pi\sigma^3v)$, was wiederum in der Bezeichnung des § 160 gleich wird $v\left(1 + \frac{b}{v}\right)$. Gleichung (394) verwandelt sich also in

$$p = RTv\left(1 + \frac{b}{v}\right)\left(1 - \frac{\varrho\psi}{RT}\right),$$

was bis auf Glieder, die von erster Ordnung klein sind, ebensogut in der Form

$$(396) \quad p = \frac{RNT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

geschrieben werden kann, wo $a = N^2m\psi$ gesetzt ist. Dies ist identisch mit der van der Waalsschen Gleichung.

Die Zustandsgleichung von Dieterici.

206. Machen wir von der eben erhaltenen Beziehung zwischen ψ und a Gebrauch, so zeigt sich, daß für kleine Abweichungen vom Boyleschen Gesetz die Gleichung (394) identisch wird mit

$$(397) \quad p = \frac{RNT}{v-b} e^{-\frac{a}{RNTv}},$$

einer zuerst von Dieterici vorgeschlagenen Zustandsgleichung¹⁾.

Theoretisch genommen hat diese Gleichung genau denselben Geltungsbereich als das van der Waalssche Gesetz, da sie bloß bis auf Glieder richtig ist, die von erster Ordnung klein sind. In einem früheren Abschnitt hatten wir untersucht, was für einen Fehler man macht, wenn man annimmt, daß das van der Waalssche Gesetz über die erste Ordnung hinaus richtig sei: wir fanden, daß im kritischen Punkte das van der Waalssche Gesetz das Verhältnis b/v gleich 3 voraussagt, während der richtige Wert etwa 2 ist, während

¹⁾ Wied. Ann. **65**, 826 (1898) und **69**, 685 (1899).

für das durch die Gleichung (372) definierte Verhältnis K das van der Waalssche Gesetz den Wert $2^{2/3}$ voraussagte, während der wahre Wert etwa 3,7 beträgt. Es ist der Mühe wert, zu prüfen, ob die Gleichung (397) besser oder schlechter mit dem Experiment übereinstimmt, als die van der Waalssche Gleichung in Gebieten, in denen die Abweichungen nicht mehr klein sind.

Wäre die Gleichung (397) über den ganzen Bereich von Druck, Volumen und Temperatur gültig, so würden die Gleichungen, welche den kritischen Punkt darstellen, nämlich

$$\frac{dp}{dv} = 0, \quad \frac{d^2p}{dv^2} = 0,$$

lauten

$$(398) \quad \frac{1}{(v-b)} - \frac{a}{RNTv^2} = 0.$$

$$(399) \quad \frac{1}{(v-b)^2} - \frac{2a}{RNTv^3} = 0.$$

Daraus finden wir sofort, daß im kritischen Punkte

$$(400) \quad v_c = 2b$$

und

$$\frac{a}{RNT} = 4b.$$

Also ist

$$p_c = \frac{RNT_c}{b} e^{-2},$$

so daß das Verhältnis K gleich ist

$$(401) \quad K = \frac{RNT_c}{v_c p_c} = 1/2 e^2 = 3,695.$$

Man sieht sofort, daß die durch die Gleichungen (400) und (401) gelieferten Werte von v_c und K , viel besser mit dem Experiment übereinstimmen, als die Werte $3b$ und $2,66$ nach der van der Waalsschen Gleichung. Obschon daher die Gleichung (397) innerhalb des Gebiets, in dem diese Gleichungen anwendbar sind, dieselbe Gültigkeit hat als die van der Waalssche Gleichung, so folgt sie den wahren Gesetzen weit genauer als die van der Waalssche Gleichung, wenn wir uns aus diesem Gebiet herausgeben.

Setzen wir die Werte von T_c , p_c und v_c ein, so finden wir die „reduzierte“ Form der Gleichung (397)

$$(402) \quad p(2v - 1) = t e^{2\left(1 - \frac{1}{v}\right)}.$$

207. Vergleich mit dem Experiment. Wäre die Gleichung (397) genau richtig, so sollten wir haben

$$e^{\frac{a}{RNTv}} = \frac{RNT}{p(v-b)},$$

was sich, wenn man auf beiden Seiten die Logarithmen nimmt, mit v multipliziert und $(b/v)^2$ vernachlässigt, in

$$\frac{a}{RNT} = v \log \left(\frac{RNT}{pv} \right) + b$$

verwandelt.

Es sollte also bis auf Glieder von höherer als der ersten Ordnung $v \log \left(\frac{RNT}{pv} \right)$ längs jeder Isotherme konstant bleiben; aus dem, was wir in § 205 gesehen haben, folgt, daß man dasselbe Resultat auch aus der van der Waalsschen Gleichung hätte erhalten können.

Die folgende Tabelle enthält die einander entsprechenden Werte von p und v , die bei der kritischen Temperatur von Isopenthan von Young¹⁾ beobachtet worden sind. Diese Temperatur beträgt nach Young 187,8°C, das kritische Volumen ist 4,266 cm³ für ein Gramm Gas und der Wert von K gleich 3,739. Die Werte von p in der dritten Kolonne sind von Dieterici²⁾ aus der Gleichung (402) berechnet und jene von $v \log \left(\frac{RNT}{pv} \right)$ in der vierten Kolonne aus Youngs Beobachtungen.

Es geht daraus hervor, daß $v \log \frac{RNT}{pv}$ für alle Drucke unter 12 Atm. annähernd konstant ist. Das wäre also das Gebiet, innerhalb dessen eine erste Annäherung gültig ist. Es ist jedoch auch noch eine recht gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten von p weit außerhalb dieses Gebietes vorhanden, was auf eine bemerkenswerte Genauigkeit der Zustandsgleichung schließen läßt.

1) S. Young, Proc. Roy. Soc. **15**, 126 und **16**, 11.

2) Ann. d. Phys. **5**, 58 (1901).

Die kritische Isotherme von Isopenthan.
 Kritische Temperatur = 187,8° C. Kritisches Volumen = 4,266 cm³/g.

Vol. <i>v</i> pro g	Druck <i>p</i> mm Hg	Druck <i>p</i> (ber.)	$v \log \frac{RNT}{pv}$	Vol. <i>v</i> pro g	Druck <i>p</i> mm Hg	Druck <i>p</i> (ber.)	$v \log \frac{RNT}{pv}$
2,4	49 080	42 730	1,271	8	23 710	23 400	2,582
2,5	40 560	35 810	1,486	9	22 930	—	2,576
2,6	34 980	32 090	1,669	10	22 040	21 590	2,575
2,8	28 940	28 390	1,938	12	20 300	19 850	2,568
3,0	26 460	26 780	2,103	15	17 980	17 540	2,548
3,2	25 490	26 000	2,205	20	14 840	14 560	2,564
3,6	25 050	25 420	2,326	30	10 950	10 770	2,526
4,0	25 020	25 320	2,402	40	8 570	8 508	2,624
4,3	25 010	25 300	2,447	50	7 068	7 025	2,625
4,6	25 000	25 300	2,483	60	6 001	5 978	2,652
5	24 990	25 240	2,520	80	4 614	4 604	2,680
6	24 840	24 880	2,564	90	4 132	4 127	2,637
7	24 400	—	2,577	100	3 750	3 740	2,680

Werte von Konstanten im kritischen Punkte.

208. Die folgende Tabelle enthält einige von zuverlässigen Beobachtern gefundene Werte der Größe *K*:

Gas	<i>K</i>	Beobachter	
Sauerstoff	3,419	}	
Stickstoff	3,421		Kamerlingh Onnes Dorsman und Holst ¹⁾
Argon	3,424		
Xenon	3,605	Patterson ²⁾	
Sumpfgas	3,67	Berthelot ³⁾	
Kohlendioxyd	3,61	"	
"	3,61	Young ⁴⁾	
CCl ₄	3,68	"	
C ₆ H ₆	3,71	"	
Sn Cl ₄	3,75	"	
C ₆ H ₅ Br	3,78	"	
C ₆ H ₅ Cl	3,81	"	

¹⁾ Communications from the Physical Laboratory of Leiden 1914, S. 145.
²⁾ Patterson, Cripps und Whytlaw Gray, Proc. Roy. Soc. (A) **86**, 579 (1912).
³⁾ Bull. de la Soc. Franç. de Phys. **167**, 4, 1901.
⁴⁾ Phil. Mag. 1892, S. 503; 1894, S. 1 und **50**, 303 (1900).

Es möge hinzugefügt werden, daß Young der Meinung ist, daß für alle Substanzen, die den kritischen Zustand ohne chemische Veränderungen erreichen können, K annähernd konstant ist und ungefähr den Wert 3,7 hat.

Es ist schwieriger, Werte für das Verhältnis v_c zu b anzugeben, da b schwer zu bestimmen ist, und für viele Substanzen geben verschiedene Beobachter stark differierende Werte für die kritischen Konstanten an. Die folgenden Werte jedoch sind recht verlässlich:

Wasserstoff ¹⁾ . . .	$v_c = 0,00269$,	$b = 0,00096$,	$v_c/b = 2,80$
Stickstoff ¹⁾	$v_c = 0,00382$,	$b = 0,00255$,	$v_c/b = 1,50$
Luft ²⁾	$v_c = 0,00392$,	$b = 0,00209$,	$v_c/b = 1,89$
Sauerstoff ³⁾	$v_c = 0,00332$,	$b = 0,00228$,	$v_c/b = 1,46$
Kohlendioxyd ⁴⁾ . .	$v_c = 0,00424$,	$b = 0,00228$,	$v_c/b = 1,86$
Argon ⁵⁾	$v_c = 0,00328$,	$b = 0,00232$,	$v_c/b = 1,41$

Soweit man daraus schließen kann, läßt sich vermuten, daß die Werte $K = 3,7$ und $v_c/b = 2,0$ recht nahe der Wahrheit kommen dürften⁶⁾. Das sind aber die aus der Zustandsgleichung von Dieterici vorausgesagten Werte. Wir bemerken, daß die Veränderungen in den Werten von K und v_c/b für verschiedene Gase einen Fingerzeig geben, in welchem Grade das Gesetz der korrespondierenden Zustände ungenau ist. Wäre dieses Gesetz genau richtig, so würden die Werte dieser Größen für alle Gase gleich sein.

¹⁾ Die kritischen Volumina sind von Dewars Werten der kritischen Dichte abgeleitet (aus dem geradlinigen Durchmesser).

²⁾ Erhalten durch Kombination der Isothermen Witkowskis für Luft bei niedrigen Temperaturen mit den Werten von Olszewski für die kritische Temperatur und den kritischen Druck (s. S. 189).

³⁾ Der Wert von v_c ist der von Mathias und Kamerlingh Onnes angegebene (Leiden Comm. Nr. 117). Der Wert von b ist aus dem Werte von $\frac{1}{2}\sigma$ abgeleitet, der aus dem Viskositätskoeffizienten folgt (vgl. § 386).

⁴⁾ Aus Amagats Experimenten abgeleitet, die eine kritische Dichte 0,464 liefern. Dieser Wert von v_c stimmt sehr nahe mit dem aus Kamerlingh Onnes Experimentalstudie über die kritische Isotherme von CO_2 folgenden überein.

⁵⁾ Der Wert von v_c ist der von Kamerlingh Onnes (Leiden Comm. Nr. 120a). Der Wert von b ist auf dieselbe Weise abgeleitet, wie bei Sauerstoff.

⁶⁾ Berthelot stellt es als allgemeine Regel hin, daß das kritische Volumen ungefähr gleich dem vierfachen Kovolumen v_0 ist, das durch unsere Gleichung (358) geliefert wird, das jedoch auch nach seiner Annahme gleich b sein soll (siehe Recueil de Constantes Physiques, S. 244). Die Beziehung $v_c = 4v_0$ liefert $v_c/b = 1,35$. Viele Forscher haben angenommen, Berthelots Aussage bedeute, daß $v_c/b = 4$.

7. Kapitel.

Physikalische Eigenschaften.

(Fortsetzung.)

Massenbewegung, Thermodynamik, Kalorimetrie und Dissoziation.

Die Gleichungen der Massenbewegung.

209. Im letzten Kapitel haben wir gesehen, in welcher Weise durch eine Schar bewegter Moleküle ein Druck ausgeübt wird. Wir wollen nun versuchen, das Studium der physikalischen Eigenschaften eines aus bewegten Molekülen bestehenden Mediums weiterzuführen, besonders im Hinblick auf die Ähnlichkeiten zwischen dem Verhalten eines solchen Mediums und dem einer kontinuierlichen Flüssigkeit.

Wir werden nun nicht allein Probleme betrachten, bei denen sich das Gas in einem stationären Zustand befindet, so daß in jedem Punkte das Maxwell'sche Verteilungsgesetz gilt. Wir werden Probleme betrachten, in denen das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz die allgemeine Gestalt $f(u, v, w)$ hat, und es soll auch nicht länger angenommen werden, daß das Verteilungsgesetz in jedem Punkte das gleiche sei: wir werden zulassen, daß das Verteilungsgesetz sowohl von x, y, z als auch von u, v, w abhängt. Wenn es notwendig werden sollte, dies besonders anzuzeigen, so werden wir das Verteilungsgesetz in der Form

$$f(u, v, w, x, y, z).$$

schreiben.

Die Zahl der Moleküle, deren Mittelpunkte sich in dem Element $dx dy dz$ um den Punkt x, y, z befinden und deren Geschwindigkeiten sich innerhalb des Gebiets $du dv dw$ um die Werte u, v, w befinden, wird gleich sein

$$(403) \quad \nu f(u, v, w, x, y, z) du dv dw dx dy dz.$$

In diesem Ausdruck wird ν im allgemeinen eine Funktion von x, y, z sein und sich auf denselben Punkt beziehen, wie f . Es ist oftmals zweckmäßig, das Produkt νf als eine einzige Variable anzusehen.

Die hydrodynamische Kontinuitätsgleichung.

210. Wir betrachten das kleine Volumenelement $dx dy dz$ im Innern des Gases, das seinen Mittelpunkt im Punkte ξ, η, ζ hat, und begrenzt ist von sechs Ebenen, parallel zu den Koordinatenebenen, deren Gleichungen lauten:

$$(404) \quad x = \xi \pm \frac{1}{2} dx, \quad y = \eta \pm \frac{1}{2} dy, \quad z = \zeta \pm \frac{1}{2} dz.$$

Die Zahl der Moleküle der Klasse A (definiert auf S. 23), welche die Ebene $x = \xi - \frac{1}{2} dx$ gegen das Innere des Volumenelementes hin in der Zeit dt durchkreuzen, wird gleich sein

$$\int \int v f(u, v, w, \xi - \frac{1}{2} dx, y, z) dy dz du dv dw dt,$$

worin sich die Integration auf y und z bezieht, und zwar zwischen den Grenzen $y = \eta \pm \frac{1}{2} dy$, $z = \zeta \pm \frac{1}{2} dz$. Bis auf Größen, die von zweiter Ordnung klein sind, kann dies in der Form geschrieben werden

$$(405) \quad v f(u, v, w, \xi - \frac{1}{2} dx, \eta, \zeta) dy dz du dv dw dt.$$

Ähnlich ist die Zahl der Moleküle der Klasse A, die die Ebene $x = \xi + \frac{1}{2} dx$ aus dem Volumenelement heraus durchkreuzen, gegeben durch den Ausdruck (405), wenn man darin $\xi - \frac{1}{2} dx$ ersetzt durch $\xi + \frac{1}{2} dx$. Subtrahiert man dies, so ist der schließliche Verlust an Molekülen der Klasse A für das Element, der durch die Bewegung durch die zwei senkrecht zur x -Achse stehenden Seitenflächen verursacht wird, gleich

$$\frac{\partial}{\partial x} [v f(u, v, w)] dx dy dz du dv dw dt,$$

wo der Differentialquotient an der Stelle ξ, η, ζ zu nehmen ist. Der Gesamtverlust an Molekülen der Klasse A, der durch die Bewegung durch alle Seitenflächen verursacht wird, ist daher gleich

$$(406) \quad \left(u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y} + w \frac{\partial}{\partial z} \right) [v f(u, v, w)] du dv dw dx dy dz dt.$$

Integrieren wir das über alle Werte von u, v, w , so erhalten wir die Gesamtzahl von Molekülen, die dem Element $dx dy dz$ in der Zeit dt verloren gehen. Wenn wir schreiben

$$(407) \quad \iiint u f(u, v, w) du dv dw = u_0 \text{ usw.},$$

so daß u_0, v_0, w_0 die Komponenten der Massengeschwindigkeit des Gases im Punkte x, y, z sind, so sehen wir, daß diese Zahl gleich ist

$$(408) \quad \left(\frac{\partial}{\partial x} (\nu u_0) + \frac{\partial}{\partial y} (\nu v_0) + \frac{\partial}{\partial z} (\nu w_0) \right) dx dy dz dt.$$

Da jedoch die Zahl der Moleküle in dem Element zur Zeit t gleich ist $\nu dx dy dz$ und zur Zeit $t + dt$ gleich

$$\left(\nu + \frac{d\nu}{dt} dt \right) dx dy dz,$$

so muß der Gesamtverlust betragen $-\frac{d\nu}{dt} dt dx dy dz$.

Setzen wir dies gleich dem Ausdruck (408), so erhalten wir

$$(409) \quad \frac{d\nu}{dt} + \frac{\partial}{\partial x} (\nu u_0) + \frac{\partial}{\partial y} (\nu v_0) + \frac{\partial}{\partial z} (\nu w_0) = 0.$$

Das ist die hydrodynamische Kontinuitätsgleichung, welche die Beständigkeit der Gasmoleküle ausdrückt — mit anderen Worten, die Unzerstörbarkeit der Masse.

Die hydrodynamischen Bewegungsgleichungen.

211. Der Verlust eines jeden Moleküls der Klasse A für das Element verursacht einen Verlust an Bewegungsgröße parallel zur x -Achse vom Betrage mu . Der Gesamtverlust an Bewegungsgröße parallel zur x -Achse, der aus diesem Grunde in der Zeit dt vor sich geht, ist, gemäß dem Ausdruck (406) gleich

$$(410) \quad m dx dy dz dt \iiint \left(u^2 \frac{\partial}{\partial x} + uv \frac{\partial}{\partial y} + uw \frac{\partial}{\partial z} \right) [v f(u, v, w)] du dv dw.$$

Wir wollen schreiben

$$(411) \quad \iiint u^2 f(u, v, w) du dv dw = \bar{u}^2$$

$$(412) \quad \iiint uv f(u, v, w) du dv dw = \bar{u}\bar{v}$$

usw.,

so daß $\bar{u}^2, \bar{u}\bar{v}$, usw. die Mittelwerte von u^2, uv , usw. im Punkte x, y, z sind. Dann verwandelt sich der Ausdruck (410) in

$$(413) \quad m dx dy dz dt \left(\frac{\partial}{\partial x} (\nu \bar{u}^2) + \frac{\partial}{\partial y} (\nu \bar{u}\bar{v}) + \frac{\partial}{\partial z} (\nu \bar{u}\bar{w}) \right).$$

Hierzu muß noch der Gewinn an Bewegungsgröße genommen werden, der durch die Wirkung von Kräften auf die Moleküle

herrührt. Der Gewinn an Bewegungsgröße parallel zur x -Achse, der einem einzigen Molekül in der Zeit dt erwächst, ist gleich $X dt$, wo X die Kraftkomponente parallel zur x -Achse ist, welche offenbar auch die intermolekularen Kräfte und die Stoßkräfte einschließt, die auf das betreffende Molekül wirken. Kombinieren wir die Summe dieser Gewinne mit dem durch den Ausdruck (413) gegebenen Verlust, so finden wir für den Zuwachs an Bewegungsgröße im Innern des Elements $dx dy dz$ in der Zeit dt insgesamt

$$(414) \quad \left[\sum X - m dx dy dz \left(\frac{\partial}{\partial x} (v \bar{u}^2) + \frac{\partial}{\partial y} (v \bar{u} v) + \frac{\partial}{\partial z} (v \bar{u} w) \right) \right] dt,$$

worin Σ eine Summation über alle Moleküle bedeutet, die am Beginn des Zeitintervalls dt im Innern des Elements $dx dy dz$ waren.

Das Gesamtmoment in der x -Richtung im Innern des Elements $dx dy dz$ zur Zeit t ist jedoch gleich $m v u_0 dx dy dz$. Daher kann der Gewinn in der Zeit dt wie folgt ausgedrückt werden:

$$\frac{d}{dt} (v u_0) m dx dy dz dt,$$

und, wenn wir dies dem Ausdruck (414) gleichsetzen, erhalten wir

$$(415) \quad \left[\frac{d}{dt} (v u_0) + \frac{\partial}{\partial x} (v \bar{u}^2) + \frac{\partial}{\partial y} (v \bar{u} v) + \frac{\partial}{\partial z} (v \bar{u} w) \right] m dx dy dz = \Sigma X.$$

Diese und die analogen Gleichungen in y und z sind die hydrodynamischen Bewegungsgleichungen des Gases, die ausdrücken, daß die Bewegungsgröße erhalten bleibt, solange sie nicht durch die Einwirkung äußerer Kräfte geändert wird.

212. Schreiben wir wie in § 26

$$u = u_0 + \mathbf{u} \text{ usw.},$$

so haben wir $\bar{u} = u_0$ und $\bar{\mathbf{u}} = 0$. Also ist $\bar{u} v = u_0 v_0 + \bar{\mathbf{u}} v$, und ähnliche Gleichungen gelten für \bar{u}^2 und $\bar{u} w$. Daher ist

$$(416) \quad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} (v \bar{u}^2) + \frac{\partial}{\partial y} (v \bar{\mathbf{u}} v) + \frac{\partial}{\partial z} (v \bar{\mathbf{u}} w) = \frac{\partial}{\partial x} (v u_0^2) + \frac{\partial}{\partial y} (v u_0 v_0) \\ \quad + \frac{\partial}{\partial z} (v u_0 w_0) + \frac{\partial}{\partial x} (v \bar{\mathbf{u}}^2) + \frac{\partial}{\partial y} (v \bar{\mathbf{u}} v) + \frac{\partial}{\partial z} (v \bar{\mathbf{u}} w). \end{cases}$$

Benutzen wir wiederum die Kontinuitätsgleichung (409)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(v u_0) &= v \frac{d u_0}{dt} + u_0 \frac{d v}{dt} = v \frac{d u_0}{dt} \\ &\quad - u_0 \left(\frac{\partial}{\partial x}(v u_0) + \frac{\partial}{\partial y}(v v_0) + \frac{\partial}{\partial z}(v w_0) \right), \end{aligned}$$

so erhalten wir durch Addition entsprechender Seiten dieser Gleichung und der Gleichung (416)

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(v u_0) + \frac{\partial}{\partial x}(v \bar{u}^2) + \frac{\partial}{\partial y}(v \bar{u} v) + \frac{\partial}{\partial z}(v \bar{u} \bar{w}) &= v \left(\frac{d}{dt} + u_0 \frac{\partial}{\partial x} \right. \\ &\quad \left. + v_0 \frac{\partial}{\partial y} + w_0 \frac{\partial}{\partial z} \right) u_0 + \frac{\partial}{\partial x}(v \bar{u}^2) + \frac{\partial}{\partial y}(v \bar{u} \bar{v}) + \frac{\partial}{\partial z}(v \bar{u} \bar{w}). \end{aligned}$$

Die linke Seite dieser Gleichung ist jedoch identisch mit der Klammer in Gleichung (415), so daß diese Gleichung nunmehr sich verwandelt in

$$(417) \quad \left\{ \begin{aligned} v \left(\frac{d}{dt} + u_0 \frac{\partial}{\partial x} + v_0 \frac{\partial}{\partial y} + w_0 \frac{\partial}{\partial z} \right) u_0 m dx dy dz &= \sum X \\ - \left[\frac{\partial}{\partial x}(v \bar{u}^2) + \frac{\partial}{\partial y}(v \bar{u} \bar{v}) + \frac{\partial}{\partial z}(v \bar{u} \bar{w}) \right] m dx dy dz. \end{aligned} \right.$$

213. Wir gehen nun weiter und wollen etwas genauer das System der Kräfte untersuchen, die auf diejenigen Moleküle wirken, deren Mittelpunkte in dem Element $dx dy dz$ liegen; bisher hatten wir dieses Kräftesystem vorläufig mit $\sum X$, $\sum Y$, $\sum Z$ bezeichnet.

Wir können annehmen, daß diese Kräfte zum Teil durch die Wirkung eines äußeren Kraftfeldes auf die Gasmoleküle und zum Teil durch die Wirkungen der Moleküle aufeinander zustande kommen.

Besteht ein äußeres Kraftfeld mit den Komponenten \mathfrak{E} , H , Z pro Masseneinheit, so beträgt der Beitrag zu $\sum X$

$$(418) \quad \mathfrak{E} m v dx dy dz.$$

Der restliche Beitrag zu $\sum X$ kommt von den intermolekularen Kräften her. Was die Kräfte zwischen einem Paar von Molekülen betrifft, die beide innerhalb des Elementes $dx dy dz$ liegen, so sehen wir, daß der Gesamtbeitrag, da Wirkung und Gegenwirkung einander entgegengesetzt gleich sind, gleich Null sein wird. Es bleiben also nur Kräfte zwischen Molekülpaaren übrig, derart, daß eines innerhalb und das andere außerhalb des

Elementes $dx dy dz$ liegt, d. h. nichts anderes als intermolekulare Kräfte, die durch die Begrenzung dieses Elementes hindurch wirken. Der Wirkungsbereich der intermolekularen Kräfte kann als klein selbst im Vergleich mit den Dimensionen des Elementes $dx dy dz$ angesehen werden, so daß die Kräfte von Molekülpaaren herrühren, die nahe der Begrenzung liegen, jedoch auf entgegengesetzten Seiten.

Die Summe der Komponenten aller Kräfte dieser Art pro Flächeneinheit durch eine Ebene senkrecht zur x -Achse möge mit $\bar{\omega}_{xx}$, $\bar{\omega}_{xy}$, $\bar{\omega}_{xz}$ bezeichnet werden, und eine ähnliche Bezeichnung soll für die Kräfte durch die Ebenen senkrecht zur y - und z -Achse angewendet werden. Dann ist der Beitrag zu $\sum X$, der von Kräften herrührt, die durch die Ebenen $x = \xi \pm \frac{1}{2} dx$ wirken, gleich

$$(\bar{\omega}_{xx})_{x=\xi-\frac{1}{2}dx} dy dz - (\bar{\omega}_{xx})_{x=\xi+\frac{1}{2}dx} dy dz = - \frac{\partial \bar{\omega}_{xx}}{\partial x} dx dy dz.$$

Fügen wir hierzu ähnliche Beiträge von den anderen Ebenen, so finden wir, daß die x -Komponente aller Molekularkräfte, die auf das Element $dx dy dz$ wirken, in die Form gebracht werden kann

$$- \left(\frac{\partial \bar{\omega}_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \bar{\omega}_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \bar{\omega}_{zx}}{\partial z} \right) dx dy dz.$$

Setzen wir diesen Beitrag zu $\sum X$ mit dem bereits gefundenen [Gleichung (418)] zusammen, so finden wir als Gesamtwert von $\sum X$,

$$\sum X = \left[m \nu \Xi - \left(\frac{\partial \bar{\omega}_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \bar{\omega}_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \bar{\omega}_{zx}}{\partial z} \right) \right] dx dy dz$$

und ähnliche Gleichungen liefern offenbar die Werte von $\sum Y$ und $\sum Z$.

Daher wird aus Gleichung (417) bei Division durch $dx dy dz$ und Ersetzen von $m \nu$ durch ρ

$$(419) \quad \left\{ \begin{array}{l} \rho \left(\frac{d}{dt} + u_0 \frac{\partial}{\partial x} + v_0 \frac{\partial}{\partial y} + w_0 \frac{\partial}{\partial z} \right) u_0 = \rho \Xi \\ - \frac{\partial}{\partial x} (\bar{\omega}_{xx} + \rho \bar{u}^2) - \frac{\partial}{\partial y} (\bar{\omega}_{yx} + \rho \bar{u}\bar{v}) - \frac{\partial}{\partial z} (\bar{\omega}_{zx} + \rho \bar{u}\bar{w}) \end{array} \right.$$

und dies ist eine andere mit Gleichung (417) gleichbedeutende Form der Bewegungsgleichungen eines Gases.

Berechnung der Spannungen in einem Gase.

214. Setzen wir

$$(420) \quad \begin{cases} P_{xx} = \omega_{xx} + \rho \overline{u^2} \\ P_{yx} = \omega_{yx} + \rho \overline{uv} \end{cases} \quad \text{usw.,}$$

dann kann die Gleichung (419) geschrieben werden

$$(421) \quad \begin{cases} \rho \left(\frac{d}{dt} + u_0 \frac{\partial}{\partial x} + v_0 \frac{\partial}{\partial y} + w_0 \frac{\partial}{\partial z} \right) u_0 \\ = \rho \Xi - \frac{\partial P_{xx}}{\partial x} - \frac{\partial P_{yx}}{\partial y} - \frac{\partial P_{zx}}{\partial z}. \end{cases}$$

Diese Gleichung ist formal identisch mit der hydrodynamischen Gleichung einer Flüssigkeit von der Dichte ρ , die sich mit einer Geschwindigkeit u_0, v_0, w_0 bewegt, wobei die Volumenkräfte pro Masseneinheit gleich sind Ξ, H, Z , und die Druckkräfte durch das System

$$P_{xx}, P_{yx}, P_{zx}, P_{xy}, \dots \quad \text{usw.}$$

dargestellt werden. Wir können daher dieses System von Druckkräften als den Gesamtdruck in dem Punkte x, y, z ansprechen. Nach Gleichung (420) ist es klar, daß die Drucke zum Teil von den intermolekularen Kräften und zum Teil von der Molekularbewegung in dem Gase herrühren.

215. Multiplizieren wir die Gleichung (409) auf beiden Seiten mit m , so erhält sie die Form

$$(422) \quad \frac{d\rho}{dt} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho u_0) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v_0) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho w_0) = 0,$$

was formal genau das gleiche ist wie die hydrodynamische Kontinuitätsgleichung, und damit ist die hydrodynamische Analogie vollständig.

Wir haben daher gesehen, daß wir ein Gas als kontinuierliche Flüssigkeit ansehen können, deren Bewegung den hydrodynamischen Bewegungsgleichungen und der Kontinuitätsgleichung der üblichen Art unterworfen ist. Das ist die Rechtfertigung dafür, daß man bei der Behandlung der Massenbewegung eines Gases — der Ausbreitung des Schalles zum Beispiel — so vorgehen kann, als ob das Gas eine kontinuierliche Flüssigkeit von der in der Hydrodynamik betrachteten Art wäre.

Moleküle von endlicher Größe.

216. Um die Schwierigkeiten so weit als möglich zu trennen, und so die Behandlung des Problems zu vereinfachen, haben wir es als zweckmäßig erachtet, die durch die endliche Größe der Moleküle eingeführten Schwierigkeiten zu beseitigen. Wie wir bereits erklärt haben, kann man annehmen, daß auf die endliche Größe der Moleküle bereits durch das intermolekulare Kraftfeld Rücksicht genommen worden ist, um jedoch Resultate zu erhalten, die eine einfache Interpretation zulassen, ist es am besten, anzunehmen, daß die Moleküle von endlicher Größe seien und außerdem intermolekulare Kraftfelder besitzen.

Wenn $\nu_{x,y,z}$ die nach § 67 im Punkte x, y, z definierte „effektive Molekulardichte“ ist, dann muß man die Erwartung der Zahl derjenigen Moleküle, deren Mittelpunkte in einem gewissen Volumelement liegen, ansetzen mit

$$\iiint \nu_{x,y,z} dx dy dz,$$

worin sich die Integration über das betrachtete Volumelement erstreckt. Dies muß aber, wie wir in § 68 gesehen haben, gleich sein

$$\nu \iiint dx dy dz,$$

vorausgesetzt, daß das Integral über ein Volumen erstreckt ist, das groß genug ist, um eine große Zahl von Molekülen zu enthalten, und dies ist identisch mit dem Werte, den wir für den Fall angenommen haben, daß die Moleküle unendlich klein sind.

Ähnlich wird die Zahl der Moleküle, die ein Oberflächenelement dS durchkreuzen, als Faktor

$$(423) \quad \iint \nu_{x,y,z} dS$$

enthalten; ist jedoch dieses Flächenelement groß im Vergleich mit der Größe eines Moleküls, während gleichzeitig ν annähernd konstant ist, wenn wir uns in irgend einer Richtung über eine mit der Größe von dS vergleichbare Strecke bewegen, so kann der Faktor auch so geschrieben werden:

$$(424) \quad \nu \iint dS,$$

was wiederum der für ein unendlich kleines Molekül angenommene Wert ist.

Eine Verwicklung ergibt sich in der Nachbarschaft der Oberfläche, da hier, wie sich im letzten Kapitel gezeigt hat, der Wert von ν sich längs einer mit dem Molekulardurchmesser vergleichbaren Strecke sehr wahrnehmbar verändern kann. Ist dann dS ein Flächenelement in einer Entfernung $\frac{1}{2}\sigma$ von der Begrenzung und parallel zu ihr, so muß der Ausdruck (423) nicht durch (424), sondern durch

$$(425) \quad \nu_b \iint dS$$

ersetzt werden, wo ν_b dasselbe ist wie das ν_b des § 202.

Man sieht nun, daß alle Entwicklungen des vorliegenden Kapitels auch dann noch zutreffend sein werden, wenn wir auf die endliche Größe der Moleküle Rücksicht nehmen, wenn wir nur annehmen, daß die Dichte überall außer an der Begrenzung gleich ν sei und wenn wir ν durch ν_b ersetzen, falls wir ein Flächenelement in der Distanz $\frac{1}{2}\sigma$ von der Begrenzung betrachten.

Man wird sich erinnern, daß wir bei der Berechnung des Druckes angenommen haben, daß das Volumenelement so groß sei, daß intermolekulare Kräfte nicht durch dasselbe hindurch wirken können. Gleichzeitig nehmen wir aber an, daß es so klein sei, daß die Dichte überall in ihm annähernd konstant ist. Diese Annahmen werden an der Begrenzung unverträglich, da die Dichte wie aus dem § 161 hervorgeht, hier in einem Gebiet variiert, über das intermolekulare Kräfte wirken können und auch wirken. In diesem Falle jedoch können wir die Annahme fallen lassen, daß die Dichte überall annähernd konstant sein soll. Alles was man braucht, ist die Kenntnis der mittleren Dichte in dem Volumenelement, und diese kann in Anbetracht der geringen Dicke der Schicht in der Nähe der Oberfläche, in der die mittlere Dichte merklich von ν abweicht, nach wie vor gleich ν gesetzt werden.

Ein Gas im Gleichgewicht.

217. Die Gleichungen (420) liefern allgemeine Formeln für die Druckkräfte in einem bewegten Gase. Wir wollen nun untersuchen, welche Form diese Gleichungen annehmen, wenn sich das Gas im Gleichgewicht befindet, und werden finden, daß es so möglich ist, andere Beweise für eine Anzahl von Sätzen über das

Gleichgewicht eines Gases zu erhalten, die wir schon früher bewiesen haben. Wir wollen annehmen, daß das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz in jedem Punkte das Maxwellsche sei, so daß nach den Gleichungen (298)

$$\varrho \overline{u^2} = \varrho \overline{v^2} = \varrho \overline{w^2} = \frac{\nu}{2h}$$

und

$$\overline{uv} = \overline{vw} = \overline{wu} = 0.$$

Von den durch die Gleichungen (420) bestimmten Druckkräften reduziert sich also derjenige Teil, der von der Molekularbewegung herrührt, auf einen einfachen hydrostatischen Druck vom Betrage $\frac{\nu}{2h}$. Selbstverständlich reduziert sich das System ϖ der Druckkräfte, das von den intermolekularen Kräften herrührt, ebenfalls auf einen einfachen hydrostatischen Druck ϖ , und wir haben daher

$$P_{xx} = P_{yy} = P_{zz} = \varpi + \frac{\nu}{2h}, \quad P_{xy} = P_{xz} = P_{yz} = 0.$$

Der Gesamtdruck im Punkte x, y, z ist daher ein einfacher hydrostatischer Druck vom Betrage P , der gegeben ist durch

$$(426) \quad P = \varpi + \frac{\nu}{2h},$$

eine Gleichung, die sich mit der Virialgleichung (331) vergleichen läßt.

218. Die Gleichungen für das Gleichgewicht lauten nun

$$(427) \quad \varrho \mathfrak{E} = \frac{\partial P}{\partial x}, \quad \text{usw.}$$

Die Bedingungen dafür, daß ein Gleichgewicht herrscht, sind also drei Gleichungen vom folgenden Typus

$$\frac{\partial}{\partial y}(\varrho \mathfrak{E}) = \frac{\partial}{\partial x}(\varrho H).$$

Eliminiert man die unbekannte Veränderliche ϱ aus diesen Gleichungen, so lautet ganz allgemein das Resultat

$$(428) \quad \mathfrak{E} \left(\frac{\partial H}{\partial z} - \frac{\partial Z}{\partial y} \right) + H \left(\frac{\partial Z}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial z} \right) + Z \left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial y} - \frac{\partial H}{\partial x} \right) = 0.$$

Hat das Gas überall die gleiche Temperatur, so hängt der intermolekulare Druck ϖ bloß von ϱ ab, so daß wir P als Funktion von ϱ allein ansehen können und die Gleichung (427) kann in der Form

$$(429) \quad \mathfrak{K} = \frac{\partial}{\partial x} \int \frac{dP}{\varrho}$$

geschrieben werden.

Es gibt offenbar zwei ähnliche Gleichungen für H , Z , und das System der drei Gleichungen zusammengenommen drückt einfach aus, daß die Kräfte ein Potential haben müssen. Wenn diese Bedingung erfüllt ist, so ist auch die durch die Gleichung (428) ausgedrückte Bedingung befriedigt, jedoch sind die beiden Bedingungen nicht identisch. Nur in dem Falle eines überall auf der gleichen Temperatur gehaltenen Gases kann die eine aus der anderen abgeleitet werden.

219. Nimmt man an, daß die Temperatur gleichförmig sei, und lassen sich die Kräfte \mathfrak{K} , H , Z von einem Potential V ableiten, so folgt aus Gleichung (429), daß dieses Potential gleich sein muß

$$(430) \quad V = - \int \frac{dP}{\varrho}$$

oder, wenn wir für P aus Gleichung (426) einsetzen

$$V = - \int \frac{d\varpi}{\varrho} - \frac{1}{2hm} \int \frac{d\varrho}{\varrho} = - \int \frac{d\varpi}{\varrho} - \frac{1}{2hm} \log \varrho + \text{const},$$

was zu folgender Gleichung für ϱ führt:

$$(431) \quad \varrho = \varrho_0 e^{-2hm \left(v + \int \frac{d\tilde{\omega}}{\varrho} \right)}.$$

Offenbar ist die im 5. Kapitel abgeleitete Gleichung (223) ein Spezialfall der eben gefundenen Gleichung, da χ in jener Gleichung dieselbe Bedeutung hat wie das vorliegende mV , und die Annahme von unendlich kleinen harten Kugelmolekülen uns zwingt, $\varpi = 0$ zu setzen.

220. Wenn keine äußeren Kräfte wirken, so zeigen die Gleichungen (427) für das Gleichgewicht, daß P in dem Gase konstant sein muß. In der Tat ist es selbstverständlich, daß, wenn ein Gas ohne Einwirkung von Kräften im Gleichgewicht sein soll, der Gesamtdruck P überall gleich groß sein muß. An der Begrenzung muß der Gesamtdruck mit dem in dem letzten Kapitel berechneten Druck p auf die Begrenzung identisch werden.

Dies ist dann der konstante Wert von P ; er ist das, was man gewöhnlich den Gasdruck nennt.

Gleichung (426) zeigt, daß in jedem Punkte in dem Gase

$$(432) \quad p = \varpi + \frac{\nu}{2h}.$$

Berechnen wir den Druck p in einer Entfernung von der Begrenzung, die eben größer ist als $\frac{1}{2}\sigma$, so müssen wir $\varpi = 0$ setzen, da die Anzahl der Moleküle, deren Mittelpunkte zwischen dieser Schicht und der Begrenzung liegen, unendlich klein ist. Wenn wir dies tun, so müssen wir, wie in § 216 auseinandergesetzt wurde, annehmen, daß der Wert von ν_b gleich ν sei und aus Gleichung (432) wird dann

$$(433) \quad p = \frac{\nu_b}{2h}.$$

Wie bei der Behandlung der van der Waalsschen Kohäsion (§ 203) können wir die Dichte im Innern des Gases mit ρ bezeichnen und die an der Begrenzung mit ρ_0 . Gleichung (433) kann nun in der vollständigeren Form

$$(434) \quad p = \frac{\nu_b(\rho_0)}{2h}$$

geschrieben werden, was mit dem Werte des im letzten Kapitel berechneten Druckes [Gleichung (391)] übereinstimmt.

Aus den Gleichungen (432) und (433) erhalten wir

$$(435) \quad \varpi = \frac{\nu_b(\rho_0) - \nu}{2h},$$

was einen allgemeinen Ausdruck für den intermolekularen Druck liefert.

221. Wir setzen

$$\varpi = \varpi_e + \varpi_i,$$

wo ϖ_e der durch die Zusammenstöße gelieferte Teil von ϖ ist — d. i. Begegnungen, bei denen sich die Moleküle so nahe aneinander befinden, daß sie überhaupt nicht mehr näher kommen können — und ϖ_i der von den restlichen intermolekularen Kräften zwischen Paaren von nicht in Kontakt befindlichen Molekülen herrührende Teil ist. Offenbar wird ϖ_i negativ sein, wenn diese intermolekularen Kräfte, wie die Kohäsionskräfte, anziehend wirken.

Wir haben bereits einen Wert für ϖ berechnet; wir können nun ϖ_i und ϖ_e einzeln bestimmen.

Wir wollen uns vorstellen, daß in irgend einem Punkte im Innern des Gases ein starres ebenes Flächenstück vom Flächeninhalt Eins festgehalten wird. Diese Operation wird die Dichteverteilung im Innern des Gases nicht beeinflussen, da das intermolekulare Kraftfeld auf beiden Seiten der Fläche bestehen bleibt. Der durch die Molekularstöße hervorgerufene Druck wird offenbar auf beiden Seiten gleich sein, sagen wir gleich p_i . Behandeln wir diese Fläche ebenso, wie wir bereits (§ 220) die Fläche behandelt haben, welche die wahre Begrenzung des Gases bildet, so erhalten wir Gleichungen für die Konstante p von der Form

$$(436) \quad p = \varpi_i + \frac{v_b(\varrho)}{2h},$$

wenn wir eine Fläche in einer Entfernung, die eben größer ist als $\frac{1}{2}\sigma$, von dem festen Flächenstück ins Auge fassen; und

$$p = \varpi_i + p_i,$$

wenn wir eine Fläche betrachten, die in einer eben um $\frac{1}{2}\sigma$ kleineren Entfernung von dem festen Flächenstück steht.

Nebenbei bemerken wir, daß wir durch Vergleich der zwei Ausdrücke für den inneren Druck p_i den Wert

$$(437) \quad p_i = \frac{v_b(\varrho)}{2h} = R v_b(\varrho) T$$

erhalten.

Kehren wir zu dem für p gefundenen Wert in Gleichung (436) zurück und ersetzen p durch seinen bekannten Wert $p = \frac{v_b(\varrho_0)}{2h}$, so erhalten wir

$$(438) \quad \varpi_i = \frac{v_b(\varrho_0) - v_b(\varrho)}{2h}.$$

Wir fanden aber auch, daß

$$\varpi = \varpi_i + \varpi_c = \frac{v_b(\varrho_0) - v}{2h}$$

ist, woraus wir durch Subtraktion

$$\varpi_c = \frac{v_b(\varrho) - v}{2h}$$

erhalten.

Diese Gleichungen liefern ϖ_i und ϖ_c einzeln.

222. Um einen Einblick zu erhalten, welche Bedeutung diesen Drucken zukommt, wollen wir untersuchen, was aus ihnen wird, wenn die Abweichungen vom Boyleschen Gesetz klein sind.

Setzen wir $p = \frac{v_b(\varrho_0)}{2h}$ in der van der Waalsschen Gleichung ein, so erhalten wir

$$\left(\frac{v_b(\varrho_0)}{2h} + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RNT$$

und ferner für den Druck auf eine Fläche im Innern des Gases, wenn wir bemerken, daß der Kohäsionsterm in diesem Falle verschwinden muß,

$$(439) \quad \frac{v_b(\varrho)}{2h}(v-b) = RNT.$$

Aus diesen Gleichungen erhalten wir sofort

$$\frac{v_b(\varrho_0)}{2h} + \frac{a}{v^2} = \frac{v_b(\varrho)}{2h},$$

so daß

$$(440) \quad \varpi_i = \frac{v_b(\varrho_0) - v_b(\varrho)}{2h} = -\frac{a}{v^2};$$

ϖ_i wird also, wie zu erwarten war, bis auf das Vorzeichen identisch mit der Kohäsionsspannung, die wir zugrunde gelegt hatten, um zu der van der Waalsschen Gleichung zu kommen.

Wir haben also

$$(441) \quad \left\{ \begin{aligned} \varpi_c &= \frac{v_b(\varrho) - v}{2h} = \frac{RNT}{v-b} - \frac{RNT}{v} \\ &= \frac{b}{v} \left(\frac{RNT}{v-b} \right) = \frac{b}{v} \left(p + \frac{a}{v^2} \right), \end{aligned} \right.$$

so daß also herauskommt, daß ϖ_c dem b der van der Waalsschen Gleichung proportional ist, indem es einen Bruchteil b/v des gesamten inneren Druckes $(p + a/v^2)$ bildet.

Die zwei Drucke ϖ_i und ϖ_c sind also die physikalischen Beweggründe, welche die Einführung der Konstanten a und b in die van der Waalssche Gleichung notwendig machen. In der Tat kann die Gleichung (432), nämlich

$$p = \varpi + \frac{v}{2h},$$

in der Form

$$p - \varpi_i = \varpi_c + \frac{RNT}{v}$$

geschrieben werden oder anders

$$(442) \quad (p - \varpi_i) \left(v - \frac{\varpi_c v}{p - \varpi_i} \right) = RNT,$$

was die van der Waalssche Gestalt hat und die Werte von a , b durch Vergleich unmittelbar liefert.

Es hätte zweifellos ohne jede Betrachtung vorausgesagt werden können, daß der Druck ϖ_c einen endlichen Wert haben müsse. Dieser Druck rührt nämlich von den Stößen zwischen Molekülpaaren im Zustand der Berührung her. Die Zahl der in Berührung befindlichen Paare ist in jedem Zeitpunkt unendlich klein, während der Druck zwischen jedem Paar unendlich groß ist. Das Produkt dieser unendlich kleinen Zahl und des unendlich großen Drucks bewirkt, daß ein endlicher Druck ϖ_c herauskommt.

Thermodynamik.

Die Energiegleichung.

223. Die Gesamtenergie des Gases kann man in innere und äußere Energie einteilen. Die erstere besteht aus der kinetischen Energie der Molekularbewegung und der potentiellen Energie der intermolekularen Kräfte. Die äußere Energie wird durch die Arbeit gemessen, die durch das Gas geleistet werden könnte, wenn es sich aus seinem gegenwärtigen Zustand bis zu unendlicher Verdünnung ausdehnen würde, wobei diese Arbeit offenbar durch den Gasdruck geleistet wird. Die äußere Energie soll mit \mathfrak{B} , die innere mit \mathfrak{E} bezeichnet werden. Wir können schreiben

$$(443) \quad \mathfrak{E} = N\bar{E} + \Phi,$$

wo \bar{E} die mittlere Energie der N Moleküle und Φ die potentielle Energie der intermolekularen Kräfte ist.

224. Wir wollen annehmen, daß eine gewisse Menge dQ von Energie entweder in der Form von Wärme oder anderweitig von dem Gase aus irgend einer äußeren Quelle absorbiert wird, so daß sich als Folge davon Druck, Volumen und Temperatur des Gases verändern.

Wir wollen ferner annehmen, daß nach dieser Absorption von Wärme das Gas wiederum einen stationären Zustand annimmt, und daß in dem neuen Zustand sich die Werte \mathfrak{B} und \mathfrak{E} in $\mathfrak{B} + d\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{E} + d\mathfrak{E}$ abgeändert haben. Die Energiegleichung, die man erhält, wenn man die Gesamtenergien vor und nach der Veränderung gleichsetzt, lautet

$$(444) \quad dQ = d\mathfrak{E} + d\mathfrak{B} = Nd\bar{E} + d\mathfrak{B} + d\Phi.$$

Nehmen wir an, daß sich das Gasvolumen vergrößert, indem sich ein kleines Element der Oberfläche dS um eine Strecke dn parallel zu sich selbst senkrecht nach außen bewegt, dann ist offenbar die von dem Gase geleistete Arbeit gleich der einer über die Strecke dn bewegten Kraft $p dS$, und daher gleich $p dS dn$. Die resultierende Volumenzunahme (dv) ist jedenfalls die Summe der Beiträge $dS dn$ von allen Flächenelementen, die bewegt wurden, so daß der Wert von $d\mathfrak{B}$ gleich ist

$$(445) \quad d\mathfrak{B} = p dv.$$

Aus Gleichung (444) wird daher

$$(446) \quad dQ = Nd\bar{E} + p dv + d\Phi.$$

225. Wir wissen aus experimentellen Gründen, daß (§ 157) $d\Phi$ sehr klein ist. Setzen wir $d\Phi = 0$, so nimmt Gleichung (446) die Form

$$(447) \quad dQ = Nd\bar{E} + p dv$$

an, und, wenn wir p durch seinen Wert $R\nu_b T$ ersetzen,

$$(448) \quad dQ = Nd\bar{E} + R\nu_b T dv.$$

226. Vernachlässigen wir das Glied $d\Phi$ nicht, so wird die Rechnung beträchtlich schwieriger, da nun der intermolekulare Druck ϖ Arbeit leisten wird, wenn sich das Gas ausdehnt.

Es leuchtet ohne weiteres ein, daß die von dem Teil ϖ_c dieses Druckes geleistete Arbeit gleich Null ist, denn die Zahl der gerade vor sich gehenden Zusammenstöße ist in jedem Zeitpunkt unendlich klein, und von jedem derselben kann höchstens ein endlicher Betrag an Arbeit geleistet werden.

Um die von dem Druck ϖ_i geleistete Arbeit auszuwerten, können wir annehmen, daß bei dem Expansionsprozeß jedes Element $dx dy dz$ des Gases sich auf ein Volumen $(1 + \varepsilon) dx dy dz$ ausdehnt. Der sich daraus ergebende Beitrag von diesem Element zu $d\Phi$ ist gleich $-\varpi_i \varepsilon dx dy dz$, wo das negative Vorzeichen anzeigt, daß Arbeit vom Drucke gegen das Gas und nicht wie früher von dem Gas gegen den Druck geleistet wird. Der Gesamtwert von $d\Phi$ ist die Summe aller dieser Beiträge und demgemäß

$$(449) \quad \begin{aligned} d\Phi &= - \iiint \varpi_i \varepsilon dx dy dz = - \varpi_i \iiint \varepsilon dx dy dz \\ &= - \varpi_i dv \end{aligned}$$

$$(450) \quad = - \frac{\nu_b(\varrho_0) - \nu_b(\varrho)}{2h} dv,$$

nach Gleichung (438).

227. Die Energiegleichung (446) nimmt nun die Gestalt an

$$\begin{aligned} dQ &= Nd\bar{E} + pdv + d\Phi = Nd\bar{E} + \left[\frac{v_b(\rho_0)}{2h} - \frac{v_b(\rho_0) - v_b(\rho)}{2h} \right] dv \\ &= Nd\bar{E} + \frac{v_b(\rho)}{2h} dv \\ (451) &= Nd\bar{E} + Rv_b(\rho) Tdv. \end{aligned}$$

Wir sehen nun, daß diese allgemeine Energiegleichung formal genau so aussieht, wie Gleichung (448), die wir durch Vernachlässigung der Kohäsionskräfte erhalten hatten; der Wert von $v_b(\rho)$ muß jedoch nunmehr mit Zugrundelegung einer gleichmäßigen Dichte ρ nämlich der mittleren Dichte des Gases, berechnet werden. Der Wert von $v_b(\rho)$ ist offenbar bloß Funktion der Konstanten und des Volumens oder der Dichte des Gases [vgl. z. B. die Gleichungen (388) oder (439), in denen $v_b(\rho)$ in Spezialfällen berechnet ist].

Der erste Hauptsatz der Thermodynamik.

228. Der Satz, den man gewöhnlich den ersten Hauptsatz der Thermodynamik nennt, ist in der Gleichung (444) enthalten und er drückt einfach aus, daß die Wärme eine Energie ist, die befähigt ist, sich in andere Energieformen umzuwandeln, so wie z. B. die kinetische Energie der Bewegung materieller Massen. Dieser Satz ist jedoch in den Hypothesen, auf denen die kinetische Theorie aufgebaut ist, bereits enthalten, so daß für die kinetische Theorie der erste Hauptsatz der Thermodynamik sich auf eine Trivialität reduziert. Für das spezielle Problem eines Gases, wie wir es betrachten, wird der erste Hauptsatz durch Gleichung (451) ausgedrückt.

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik.

229. Dividiert man Gleichung (451) auf beiden Seiten durch T , so wird aus ihr

$$(452) \quad \frac{dQ}{T} = N \frac{d\bar{E}}{T} + Rv_b(\rho) dv.$$

In dieser Gleichung ist vorausgesetzt, daß das Gas während seiner Zustandsänderung dieselbe Konstitution beibehält. Da \bar{E} eine Funktion von T allein und $v_b(\rho)$ von v allein ist, so sind

die beiden Glieder $\frac{d\bar{E}}{T}$ und $v_b(\varrho)dv$ beide vollständige Differentiale. Daraus folgt, daß die rechte Seite von (452) ein vollständiges Differential ist, sagen wir $d\Phi$, so daß

$$(453) \quad \frac{dQ}{T} = d\Phi.$$

Die auf diese Weise eingeführte Größe Φ ist jedoch nichts anderes als die Entropie, die wir bereits in § 94 eingeführt haben. Der Umstand, daß das Gas eine Gleichung von der Gestalt (453) erfüllt, zeigt bloß, daß das Gas dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik unterworfen ist. Wir sehen nun, daß der Wert der Entropie gegeben ist durch

$$(454) \quad \Phi = N \int \frac{d\bar{E}}{T} + R \int v_b(\varrho) dv,$$

und es zeigt sich nun, daß die Entropie die Summe aus zwei Gliedern ist, wovon das eine bloß von der Bewegung und den inneren Energien der Moleküle abhängt, das andere bloß von ihren Lagen.

230. In § 94 fanden wir, als wir den allgemeineren Fall eines Gases betrachteten, das sich nicht notwendig in seinem Normalzustand befinden muß, für Φ den allgemeinen Wert

$$(455) \quad \Phi = R \log W + \text{konst.}$$

In dieser Gleichung ist W das Gesamtvolumen desjenigen Teiles des Phasenraumes des 5. Kapitels, der Systeme darstellt, die eine gegebene Anordnung der Geschwindigkeiten und Lagen der Moleküle haben.

Das Gesamtvolumen dieses Phasenraumes, sagen wir Ω , kann als Produkt der beiden Räume Ω_v und Ω_P angesehen werden, wenn Ω_v ein Raum ist, in dem alle Geschwindigkeitskoordinaten dargestellt sind, und Ω_P ein solcher, in dem alle Lagekoordinaten dargestellt sind.

Es sei W_v/Ω_v derjenige Bruchteil des ersten Raumes, in dem die Geschwindigkeiten eine bestimmte Anordnung haben, und W_P/Ω_P der Bruchteil des zweiten Raumes, in dem die Lagekoordinaten die verlangte Anordnung haben. Dann wird der Bruchteil des

ganzen Raumes, in dem gleichzeitig Geschwindigkeits- und Lagekoordinaten die bezeichnete Anordnung besitzen, gegeben sein durch

$$\frac{W}{\Omega} = \left(\frac{W_v}{\Omega_v} \right) \left(\frac{W_P}{\Omega_P} \right),$$

so daß $W = W_v W_P$, und Gleichung (455) ersetzt werden kann durch

$$(456) \quad \Phi = R \log W_v + R \log W_P + \text{const},$$

woraus hervorgeht, daß die Entropie gleich der Summe aus zwei Teilen ist, von denen der eine bloß von den Geschwindigkeiten, der andere bloß von den Lagekoordinaten abhängt, sagen wir $\Phi = \Phi_v + \Phi_P$.

Der Maximalwert von Φ führt zum Normalzustand, und ist gegeben durch Gleichung (454). Daraus geht demnach hervor, daß die beiden Glieder auf der rechten Seite von Gleichung (454) die maximalen Werte von Φ_v und Φ_P darstellen.

231. Wir wollen diese Frage ein wenig mehr im Detail untersuchen, indem wir uns der Einfachheit halber auf den besonderen Fall beschränken, in dem die Moleküle die elastischen Kugeln des 3. Kapitels sind.

Wir haben gesehen, daß der Wert von Φ_v gleich ist

$$(457) \quad \Phi_v = R \log W_v + \text{const},$$

worin (vgl. § 51)

$$W = \Theta_a \cdot \text{const}$$

und

$$\log \Theta_a = \text{const} - \sum_{s=1}^n a_s \log a_s$$

ist.

Daher reduziert sich der durch die Gleichung (457) gelieferte Wert von Φ_v auf

$$(458) \quad \Phi_v = \text{const} - R \sum_{s=1}^n a_s \log a_s.$$

Wir wollen nun a_s durch $f(u, v, w) du dv dw$ und die Summation über die n Gebiete, in die wir uns alle möglichen Geschwindigkeiten eingeteilt gedacht haben, durch eine Integration über alle Werte von u, v, w ersetzen. Aus Gleichung (458) wird dann

$$\Phi_v = \text{const} - R \iiint f \log f du dv dw,$$

oder wenn H wie in § 22 durch die Gleichung

$$H = \iiint f \log f du dv dw$$

definiert ist, haben wir

$$(459) \quad \Phi_v = \text{const} - RH.$$

Den Minimalwert von H in § 23 aufzusuchen war also im Prinzip dasselbe, wie den Maximalwert von Φ_v zu suchen und führte auch demgemäß zu dem stationären oder Normalzustand.

Auf dieselbe Weise kann man zeigen, daß die Gleichung für Φ_P nämlich

$$\Phi_P = R \log W_P + \text{const.},$$

mit Hilfe der Entwicklungen des § 43, zu

$$(460) \quad \left\{ \begin{aligned} \Phi_P &= \text{const} - R \sum_{s=1}^n a_s \log a_s \\ &= \text{const} - R \iiint \nu \log \nu \, dx \, dy \, dz \end{aligned} \right.$$

führt, und wiederum ist der in § 49 gefundene stationäre Zustand einfach der, für den Φ_P ein Maximum ist.

Die im 3. Kapitel angewandte Methode, den stationären Zustand zu finden, bestand also einfach in nichts anderem, als den Zustand aufzufinden, der die Entropie zu einem Maximum macht (vgl. § 98).

Die physikalische Bedeutung der Entropie.

232. Die Bedeutung der Entropiefunktion Φ , von einem rein physikalischen Gesichtspunkt betrachtet, kann man folgendermaßen ansehen. Zwei Systeme, die durch die Indizes 1 und 2 unterschieden seien, mögen anfangs Entropien Φ_1 und Φ_2 haben, und es möge eine Wärmemenge dQ von dem ersten zu dem zweiten übergehen. Der Verlust von Φ_1 beträgt $\frac{dQ}{T_1}$, während der Gewinn von Φ_2 gleich $\frac{dQ}{T_2}$ ist. Die Gesamtänderung der Entropie ist also gleich

$$(461) \quad d(\Phi_1 + \Phi_2) = dQ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Bei einem Prozeß, bei dem die Entropie wächst, muß $dQ \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ positiv sein, und daher muß die Wärme von dem wärmeren zu dem kälteren Körper übergehen, es geht also ein Ausgleich der Temperatur vor sich. Bei einem Prozeß, bei dem die Entropie abnimmt, muß die Wärme von dem kälteren zu dem wärmeren Körper übergehen, so daß der warme Körper wärmer

wird und der kältere noch kälter. Bei natürlichen Vorgängen wächst die Entropie und die physikalischen Prozesse bestehen in einem Ausgleich der Temperatur.

Scheinbare Nichtumkehrbarkeit.

233. Es scheint, daß wir hier wiederum zu einer irreversiblen Erscheinung gekommen sind, ähnlich jener, der wir bereits im Zusammenhang mit der Funktion H im 4. Kapitel begegnet sind. In beiden Fällen waren die Bewegungsgleichungen, aus denen die Erscheinung deduziert worden war, streng reversibel, und dennoch scheinen diese Gleichungen zu einem nichtumkehrbaren Phänomen zu führen. Um die Sache etwas konkreter auszudrücken: die Maschine des Universums kann, wenn wir annehmen, daß ihre Bewegung durch die kanonischen Bewegungsgleichungen beherrscht wird, ebensogut in einer Richtung laufen, wie in der gerade entgegengesetzten. Wenn sie von einem Zustand A zu einem Zustand B übergehen kann, so zeigen die Bewegungsgleichungen, daß sie auch von dem Zustand B zu dem Zustand A übergehen kann. Bringt der Übergang von A nach B einen Zuwachs an Entropie mit sich, so muß der Übergang von B nach A eine Abnahme der Entropie mit sich bringen; bei dieser letzteren Bewegung wird die Wärme von den kälteren Körpern zu den wärmeren übergehen.

Wir haben gesehen, daß die Entropie Φ eng mit der früheren Funktion H verknüpft ist, und die Erklärung der scheinbaren Irreversibilität von Φ lautet ebenso, wie die bereits für H gegebene. Wir sahen im 4. Kapitel, daß ein bestimmter Minimalwert H_0 für H möglich war; wenn der Anfangswert von H von H_0 verschieden war, so war es unendlich wahrscheinlich, daß H abnehmen werde, andererseits war es unendlich wahrscheinlich — wenn man als Grundlage für die Wahrscheinlichkeiten den Phasenraum zugrunde legt —, daß der Anfangswert von H gleich H_0 sein werde, in welchem Falle, da H nicht weiter abnehmen kann, die „Erwartung“ ein schwaches Anwachsen ausspricht. Die große Wahrscheinlichkeit eines kleinen Zuwachses von H wog also die kleine Wahrscheinlichkeit einer endlichen Abnahme von H auf, so daß im ganzen die „Erwartung“ einer Änderung von H gleich Null war.

Eine ganz ähnliche Erklärung trifft auch auf Φ zu. Eine Zunahme von Φ setzt eine anfängliche Temperaturdifferenz zwischen den zwei Systemkomponenten voraus; und diese Anfangsbedingungen sind, vom Gesichtspunkt der abstrakten Dynamik betrachtet, und mit Beziehung auf die durch den Phasenraum gebildete Wahrscheinlichkeitsgrundlage abgeschätzt, unendlich unwahrscheinlich.

Mit derselben Wahrscheinlichkeitsgrundlage gemessen, ist es unendlich wahrscheinlich, daß die Anfangsbedingungen die des Temperaturgleichgewichts sind, in welchem Falle die einzig mögliche Änderung von Φ eine Abnahme ist. Oder, physikalisch ausgedrückt, die einzig mögliche Änderung in dem Zustand des Systems ist die Bildung von Temperaturungleichheiten. Die Entstehung einer solchen Ungleichheit ist zwar unwahrscheinlich, wenn die Bewegung auf eine kurze Zeit beschränkt ist, jedoch nicht unmöglich, und wird in der Tat unendlich wahrscheinlich, wenn die Bewegung genügend lange Zeit andauert. Die Zunahme der Entropie ist also, selbst wenn man die (vom dynamischen Standpunkt) unendlich unwahrscheinlichen Anfangsbedingungen, die einen solchen Zuwachs ermöglichen, zuläßt, bloß eine Wahrscheinlichkeit, nicht aber eine Sicherheit; und wenn die Entropie anfangs mit ihrem Maximalwert beginnt, so ist es unendlich wahrscheinlich, daß die Entropie, wenn man nur genügend lange Zeit zuläßt, abnehmen wird.

234. Wendet man diese Resultate auf konkrete Fälle an, so erscheinen sie auf den ersten Blick einigermaßen verblüffend. Wir entlehnen ein Beispiel von Lord Kelvin: wenn wir eine Eisenstange haben, die anfangs gleichmäßige Temperatur besitzt, und weder einer äußeren Störung noch einem Energieverlust ausgesetzt ist, so ist es unendlich wahrscheinlich, daß nach einer genügend langen Zeit die Temperatur der einen Hälfte nach einiger Zeit um einen gewissen Betrag von der der anderen Seite abweichen wird. Oder ein anderes: Wenn wir ein Gefäß mit Wasser auf ein Feuer setzen, so ist es bloß wahrscheinlich und nicht sicher, daß das Wasser sieden wird und nicht gefrieren. Und mehr als das, wenn wir es genügend oft versuchen, das Wasser zum Sieden zu bringen, so ist es unendlich wahrscheinlich, daß das Wasser in manchen Fällen gefrieren wird, anstatt zu

sieden. Das Gefrieren des Wassers bedeutet keineswegs eine Übertretung der Naturgesetze: Das Ereignis ist bloß, was man gewöhnlich einen „Zufall“ nennt, von genau der gleichen Art wie der, welcher vorliegt, wenn ein Teilnehmer bei einem Whistspiel findet, daß er alle Trümpfe in der Hand hat.

Die Analogie mit der Verteilung eines Pakets Karten wird uns helfen, tiefer in das Problem hineinzublicken, das die Entropie eines Gases darbietet. Beim Kartenverteilen ist es ebenso wahrscheinlich, daß der Austeiler die 13 Trümpfe hat, oder daß er irgendwelche anderen 13 Karten hat, die wir näher zu bezeichnen wünschen. Das Ereignis, daß ein Spiel aus 13 Trümpfen besteht, dürfte dennoch gerade als „Zufall“ bezeichnet werden, während das Ereignis, daß irgend ein bestimmtes Spiel zustande kommt, in dem die Karten mehr durcheinander gemischt auftreten, vernünftigerweise nicht als solcher angesehen werden kann. Die Erklärung lautet so, daß es verhältnismäßig wenig Arten gibt, auf die ein Spiel so verteilt werden kann, daß es alle Trümpfe enthält, aber sehr viele Arten, auf die ein gemischtes Spiel verteilt werden kann.

Ähnlich lautet die Erklärung für das, was geschieht, wenn man kaltes Wasser über ein heißes Feuer setzt. Es gibt verhältnismäßig wenig Arten, auf die das Feuer heißer werden kann, und das Wasser kälter, aber sehr viele Arten, auf die das Feuer auf das Wasser Wärme übertragen kann — ein Satz, der selbstverständlich wird, wenn man ihn vom dynamischen Gesichtspunkt des Phasenraums betrachtet. Unpräzise ausgedrückt ist es ebenso wahrscheinlich, daß das Wasser gefrieren, als daß es auf irgend einem bestimmten Wege kochen wird. Es gibt aber so viele Wege, auf denen das Wasser zum Kochen kommen kann, die alle für uns ununterscheidbar sind, daß wir sagen können, daß es praktisch sicher ist, daß das Wasser sieden wird.

Das Wachsen der Entropie bedeutet dann einfach den Übergang von einem leichter unterscheidbaren Zustand zu einem schwerer unterscheidbaren, oder in der Sprache des Phasenraums ausgedrückt, von einer weniger wahrscheinlichen zu einer wahrscheinlicheren Konfiguration.

235. Ein Verweis auf Gleichung (456) zeigt uns, daß die Entropie aus zwei Teilen besteht, von denen der erste von der

Energie der Gasmoleküle abhängt, und der letztere von deren Lagen. Bisher haben wir bloß Änderungen des ersten Teiles betrachtet, die von Ungleichheiten in der Temperatur des Gases herrühren. Ähnliche Bemerkungen könnten jedoch in bezug auf die Veränderungen des zweiten Teils gemacht werden, welche Ungleichheiten in der Dichte des Gases bezeichnen. Eine Illustration, die von Willard Gibbs¹⁾ vorgeschlagen wurde, wird vielleicht klar machen, was gemeint ist.

Gießen wir rote und blaue Tinte zusammen in ein Gefäß und mischen sie zusammen, so lehrt uns die allbekannte Erfahrung, daß das Ergebnis der Durchmischung, wenn wir annehmen, daß die Tinten anfangs sich durch nichts anderes als durch die Farbe unterschieden haben, eine gleichmäßig violette Tinte ist. Hier haben wir den Übergang von einer besser unterscheidbaren zu einer weniger leicht unterscheidbaren Anordnung von farbigen Tinten. Gehen wir jedoch davon aus, daß wir eine gleichmäßig violette Tinte, die aus einer Mischung von roter und blauer Tinte besteht, umrühren, dann ist es möglich, jedoch nicht wahrscheinlich, daß der Effekt des Umrührens darin bestehen wird, die Tinten von verschiedener Farbe zu separieren, so daß die eine Hälfte des Gefäßes bloß rote, und die andere bloß blaue Tinte enthält. Vom dynamischen Standpunkt ist es nicht weniger wahrscheinlich, daß dies eintreten könnte, als daß wir imstande sind, Tinten durchzumischen, die anfangs in ihrer Farbe separiert waren.

236. In bezug auf diesen Gegenstand sind einige bekannte Bemerkungen von Maxwell²⁾ von Interesse. Er sagt: „Eine der bestbegründeten Tatsachen in der Thermodynamik ist die, daß es in einem System, das in eine Hülle eingeschlossen ist, die weder eine Volumenveränderung noch einen Durchfluß von Wärme gestattet, und in dem überall die Temperatur und der Druck gleich sind, nicht möglich ist, irgend eine Ungleichheit der Temperatur oder des Druckes ohne Aufwendung von Arbeit herbeizuführen. Dies ist der zweite Hauptsatz der Thermodynamik, und er ist unzweifelhaft so lange richtig, als wir bloß mit massiven Körpern operieren können und nicht imstande sind, die einzelnen Moleküle, aus denen sie aufgebaut sind, wahrzu-

¹⁾ Elementare Prinzipien der statistischen Mechanik, S. 144.

²⁾ Theory of Heat, S. 328.

nehmen, oder mit ihnen zu hantieren. Denken wir uns jedoch ein Wesen, dessen Fähigkeiten so verfeinert sind, daß es jedem Molekül auf seinem Laufe folgen kann, dann würde ein solches Wesen, dessen Eigenschaften aber noch im wesentlichen ebenso beschränkt wären, wie unsere eigenen, imstande sein, zu tun, was uns gegenwärtig unmöglich ist. Denn wir haben gesehen, daß die Moleküle sich in einem mit Luft gefüllten Gefäß bei gleichmäßiger Temperatur mit Geschwindigkeiten bewegen, die keineswegs gleichmäßig sind, obgleich die mittlere Geschwindigkeit irgend einer großen Zahl von ihnen, die nach Willkür ausgewählt sind, beinahe genau gleichmäßig ist. Nehmen wir nun an, daß so ein Gefäß in zwei Hälften *A* und *B* durch eine Wand geteilt sei, in der sich eine kleine Öffnung befindet, und daß ein Wesen, das die einzelnen Moleküle sehen kann, diese Öffnung öffnet und schließt, und zwar so, daß es nur den schnelleren Molekülen erlaubt ist, von *A* nach *B* zu passieren, und bloß den langsameren von *B* nach *A* zu passieren. Es wird so ohne Arbeitsleistung bewirkt, daß die Temperatur von *B* steigt und die von *A* fällt, im Widerspruch zu dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik“.

So könnte Maxwells sortierender Dämon in sehr kurzer Zeit bewirken, was wahrscheinlich sehr lange Zeit in Anspruch nehmen dürfte, wenn es dem Spiel des Zufalls überlassen bliebe. Dennoch würde in dem einen Falle nichts enthalten sein, das mehr gegen die Naturgesetze verstoßen würde, wie in dem anderen Falle.

Kalorimetrie.

Spezifische Wärme eines idealen Gases.

237. Wir gehen nun zu einer Untersuchung der spezifischen Wärmen eines Gases über und wollen mit der Betrachtung des einfachsten Falles beginnen, nämlich dem eines idealen Gases, in dem die Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur lautet

$$(462) \quad p = \frac{RNT}{v}.$$

Die Energiegleichung lautet in diesem Falle

$$(463) \quad dQ = Nd\bar{E} + pdv = Nd\bar{E} + RNT \frac{dv}{v}$$

und dies ist die allgemeine Gleichung für die Kalorimetrie eines idealen Gases.

238. Spezifische Wärme bei konstantem Volumen. Nehmen wir zunächst an, daß eine Energiemenge dQ in der Form von Wärme von dem Gas absorbiert wird, während das Volumen des Gases konstant gehalten wird. In diesem Falle wird die ganze Wärme dazu benötigt, die Temperatur des Gases zu erhöhen, und Gleichung (463) nimmt die Form an

$$(464) \quad dQ = Nd\bar{E}.$$

C_v sei die spezifische Wärme des Gases bei konstantem Volumen, das ist der Betrag von Wärme, der dazu benötigt wird, die Temperatur der Masseneinheit des Gases um einen Grad zu erhöhen; dann wird die Wärmemenge, die man braucht, um die Masse Nm des Gases um die Temperaturdifferenz dT zu erhöhen, gleich sein $C_v Nm dT$. Ist also J das mechanische Wärmeäquivalent, so ist

$$dQ = J C_v Nm dT,$$

und Gleichung (464) wird lauten

$$(465) \quad C_v = \frac{1}{Jm} \frac{d\bar{E}}{dT}.$$

239. Spezifische Wärme bei konstantem Druck. Nehmen wir weiter an, daß die Wärmeabsorption bei konstantem Druck stattfindet. In diesem Falle wird sich sowohl die Temperatur, als auch das Volumen ändern, nach Gleichung (462) müssen sie sich aber so ändern, daß

$$\frac{T}{v} = \text{const.}$$

Differentiieren wir diese Gleichung logarithmisch, so erhalten wir

$$\frac{dT}{T} = \frac{dv}{v},$$

als Beziehung zwischen dT und dv , wenn der Druck konstant gehalten wird, und benutzen wir diese Relation, so wird aus der Gleichung (463)

$$(466) \quad dQ = Nd\bar{E} + RNdT.$$

Der Wert von dQ ist nunmehr gleich $J C_p Nm dT$, wo C_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck ist. Gleichung (466) führt also zu der Beziehung

$$(467) \quad C_p = \frac{1}{Jm} \cdot \frac{d\bar{E}}{dT} + \frac{R}{Jm}.$$

240. Aus den Gleichungen (465) und (467) erhalten wir durch Subtraktion

$$(468) \quad C_p - C_v = \frac{R}{Jm}.$$

Da m dem Molekulargewicht des besonderen Gases, das wir besprechen, proportional ist, so drückt diese Gleichung das Carnotsche Gesetz aus:

Die Differenz der zwei spezifischen Wärmen eines Gases ist umgekehrt proportional dem Molekulargewicht des Gases.

Dieses Gesetz kann noch in einer anderen Form ausgesprochen werden. Die spezifischen Wärmen bezogen auf die Volumeneinheit anstatt auf die Masseneinheit sind offenbar $C_p \varrho$, $C_v \varrho$ und die Gleichung (468) kann geschrieben werden

$$(469) \quad C_p \varrho - C_v \varrho = \frac{R \varrho}{Jm} = \frac{p}{JT},$$

wobei die letztere Umformung auf Gleichung (462) beruht. Also:

Bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck ist die Differenz der beiden spezifischen Wärmen pro Volumeneinheit für alle Gase gleich groß.

241. Aus Versuchen ist es bekannt, daß, zumindest für eine große Zahl von Gasen C_p und C_v über einen großen Temperatur- und Druckbereich unabhängig von der Temperatur sind. Das bedeutet, wie durch Vergleich mit den Formeln (465) und (467) hervorgeht, daß $\frac{d\bar{E}}{dT}$ konstant ist, und daß daher die mittlere Energie eines Moleküls des Gases in konstantem Verhältnis zu der Translationsenergie steht. Bezeichnen wir dieses Verhältnis mit $(1 + \beta)$, so daß β das Verhältnis der inneren zur Translationsenergie ist, dann ist

$$(470) \quad \bar{E} = (1 + \beta) \frac{1}{2} m C^2 = (1 + \beta) \frac{3}{2} R T.$$

so daß

$$(471) \quad \frac{d\bar{E}}{dT} = \frac{3}{2} R (1 + \beta).$$

Setzen wir diesen Wert für $\frac{d\bar{E}}{dt}$ in die Gleichungen (465) und (467) ein, so erhalten wir

$$(472) \quad C_v = \frac{3}{2}(1 + \beta) \frac{R}{Jm},$$

$$(473) \quad C_p = \left[1 + \frac{3}{2}(1 + \beta) \right] \frac{R}{Jm}.$$

Bezeichnen wir das Verhältnis C_p/C_v mit γ , so erhalten wir durch Division

$$(474) \quad \left\{ \begin{aligned} \gamma &\equiv \frac{C_p}{C_v} = \frac{1 + \frac{3}{2}(1 + \beta)}{\frac{3}{2}(1 + \beta)}, \\ &= 1 + \frac{2}{3(1 + \beta)}. \end{aligned} \right.$$

Adiabatische Bewegung.

242. Nehmen wir an, daß sich Druck, Volumen und Temperatur derart verändern, daß Wärme in das Gas weder eintritt, noch es verläßt. Da $dQ = 0$, so erhalten wir dann aus Gleichung (463)

$$Nd\bar{E} + RNT \frac{dv}{v} = 0$$

oder, wenn wir für \bar{E} aus Gleichung (470) einsetzen und durch RNT dividieren

$$\frac{3}{2}(1 + \beta) \frac{dT}{T} + \frac{dv}{v} = 0.$$

Daher nach Integration

$$(475) \quad T v^{\frac{2}{3(1+\beta)}} = \text{const},$$

oder weiter, da T proportional zu pv ist,

$$(476) \quad p v^{1 + \frac{2}{3(1+\beta)}} = \text{const},$$

oder

$$p v^3 = \text{const}.$$

Dies ist die allgemeine Beziehung zwischen Druck und Volumen bei einer Bewegung des Gases, bei der Wärme weder in das Gas eintritt noch es verläßt, eine Art von Bewegung, die als „adiabatisch“ bezeichnet wird.

Da β nicht negativ sein kann, so sehen wir aus Gleichung (475), daß bei einer adiabatischen Bewegung ein Zuwachs in v von einer Abnahme von T begleitet ist und umgekehrt — ein Gas kühlt sich notwendigerweise ab bei einer Expansion, und es erhitzt sich bei einer Kompression.

243. Da die Wärmeleitung in Gasen ein sehr langsamer Vorgang ist, so folgt, daß bei vielen physikalischen Erscheinungen die Veränderungen so schnell stattfinden, daß die Temperatur des Gases nicht Zeit hat, sich auszugleichen. Häufig können wir annehmen, daß der Vorgang so schnell erfolgt, daß Wärmeleitung überhaupt keine Rolle spielt, so daß die Veränderung jedes Gaselementes als adiabatisch behandelt werden kann. Ein bekanntes Beispiel dafür bieten die Bewegungen der Luftströme in den tieferen Schichten der Atmosphäre.

Ein zweites Beispiel, das für unser vorliegendes Problem von Wichtigkeit ist, wird durch die Fortpflanzung des Schalles in einem Gase geliefert. Die verschiedenen Volumenelemente des Gases unterliegen Expansionen und Kontraktionen dadurch, daß die Schallwellen über sie hinwegstreichen — und man sieht sofort, daß diese Expansionen und Kontraktionen zu schnell erfolgen, als daß für sie die Wärmeleitung von irgend einem Einfluß wäre; daher gehorchen die Veränderungen in jedem Element des Gases dem adiabatischen Gesetz.

Die Schallgeschwindigkeit, sagen wir a , ist gegeben durch die bekannte Formel¹⁾

$$a = \sqrt{\left(\frac{dp}{d\rho}\right)},$$

und wenn wir annehmen, daß p und ρ miteinander durch das adiabatische Gesetz $p = c\rho^\gamma$ verknüpft sind, so gibt das als Wert für

$$\frac{dp}{d\rho} = \gamma c \rho^{\gamma-1} = \gamma \frac{p}{\rho},$$

so daß

$$(477) \quad a = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}}.$$

Da sich Beobachtungen der Wellenlänge des Schalles verhältnismäßig leicht ausführen lassen, so liefert diese Gleichung

¹⁾ Siehe z. B. Lord Rayleighs „Sound“ 2, § 246.

ein einfaches Mittel, den Wert von γ zu bestimmen. Es muß jedoch besonders bemerkt werden, daß die Gleichung bloß für ein Gas gültig ist, das als ideal angesehen werden kann.

Allgemeine Berechnung der spezifischen Wärmen.

244. Wir wollen nun die Untersuchung über die spezifischen Wärmen eines Gases wiederholen, ohne die vereinfachende Annahme zu machen, daß das Gas ein ideales Gas ist. Dann muß als Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur die allgemeine in Gleichung (391) gefundene Beziehung herangezogen werden

$$(478) \quad p = R v_b(\varrho_0) T,$$

und als Energiegleichung die allgemeine Gleichung (451)

$$(479) \quad dQ = Nd\bar{E} + R v_b(\varrho) T dv.$$

Für eine Änderung bei konstantem Volumen erhalten wir, wie in § 238

$$Nd\bar{E} = dQ = \varrho C_v Nm dT,$$

so daß wie früher

$$(480) \quad C_v = \frac{1}{Jm} \frac{d\bar{E}}{dT}.$$

Für eine Änderung bei konstantem Druck muß der Wert von Q in Gleichung (479) gleich $J C_p Nm dT$ gesetzt werden, woraus sich ergibt

$$(481) \quad C_p = \frac{1}{Jm} \left\{ \frac{d\bar{E}}{dt} + \frac{R}{N} v_b(\varrho) T \left(\frac{dv}{dT} \right)_{p=\text{const}} \right\}.$$

Mit Benutzung von Gleichung (478) folgt

$$\left(\frac{dv}{dT} \right)_{p=\text{const}} = - \frac{\frac{\partial p}{\partial T}}{\frac{\partial p}{\partial v}} = - \frac{\frac{d}{dT} [v_b(\varrho_0) T]}{T \frac{d}{dv} [v_b(\varrho_0)]},$$

und Gleichung (481) verwandelt sich in

$$(482) \quad C_p = \frac{1}{Jm} \left\{ \frac{d\bar{E}}{dt} - \frac{R}{N} \frac{v_b(\varrho) \frac{d}{dT} [v_b(\varrho_0) T]}{\frac{d}{dv} [v_b(\varrho_0)]} \right\}.$$

Diese Gleichung ist zu kompliziert, um für eine weitere Diskussion im allgemeinen Fall von Vorteil zu sein. Wir bemerken

jedoch, daß bei Vernachlässigung der Kohäsionskräfte $v_b(\rho_0)$ und $v_b(\rho)$ identisch und unabhängig von der Temperatur werden, so daß sich Gleichung (482) auf

$$(483) \quad C_p = \frac{1}{Jm} \left\{ \frac{d\bar{E}}{dT} + \frac{R}{N} \frac{d}{dv} \left(\frac{1}{v_b} \right) \right\}$$

reduziert.

Wird ferner angenommen, daß v_b den ihm nach van der Waals zukommenden Wert besitzt, so folgt

$$\frac{d}{dv} \left(\frac{1}{v_b} \right) = \frac{d}{dv} \left(\frac{v-b}{N} \right) = \frac{1}{N},$$

und aus Gleichung (483) wird

$$(484) \quad C_p = \frac{1}{Jm} \frac{d\bar{E}}{dT} + \frac{R}{Jm},$$

was genau mit der Gleichung übereinstimmt, die vorhin für den einfacheren Fall eines idealen Gases erhalten wurde.

Abhängigkeit der spezifischen Wärmen von der Molekularstruktur.

245. Die Größen $\frac{d\bar{E}}{dt}$ und β [die durch die Beziehung (471) verknüpft sind] können nur dann ausgewertet werden, wenn die innere Struktur des Moleküls bekannt ist. Wir haben nicht genügend Kenntnis von dieser inneren Struktur, um diese Größen direkt zu berechnen, sie können jedoch bis zu einem gewissen Grade durch einen Vergleich zwischen der Formel für die spezifische Wärme und den experimentell bestimmten Werten der spezifischen Wärmen bestimmt werden und die auf diesem Wege erhaltenen Werte liefern eine Basis für die Diskussion betreffend die Struktur der Moleküle.

246. Als ein Beispiel für diesen Vorgang können wir den Fall der Luft untersuchen, von der wir für den Augenblick, wie dies häufig in der kinetischen Theorie geschieht, annehmen wollen, daß sie aus lauter ähnlichen Molekülen besteht.

Für γ , das Verhältnis der spezifischen Wärmen, unter einem Druck von 1 Atmosphäre, wurden die folgenden Werte von Koch und anderen¹⁾ erhalten:

¹⁾ Kaye und Laby, Physical Constants (1911), oder Recueil de Constantes Physiques (1913).

Werte von γ für Luft bei 760 mm Druck:

$\theta = -79,3^{\circ}\text{C.}$	$\gamma = 1,405$
$\theta = 0$	$\gamma = 1,404$
$\theta = 100$	$\gamma = 1,403$
$\theta = 500$	$\gamma = 1,399$
$\theta = 900$	$\gamma = 1,39.$

Diese Zahlen zeigen, daß bei diesem Druck γ beinahe unabhängig von der Temperatur ist, und annähernd gleich $1\frac{2}{5}$. Da das Verhältnis der spezifischen Wärmen und auch nach Gleichung (468) ihre Differenz von der Temperatur unabhängig ist, so folgt, daß die spezifischen Wärmen selbst unabhängig sein müssen, so daß β einen bestimmten Wert besitzen muß. Gleichung (474) nämlich

$$(485) \quad \gamma = 1 + \frac{2}{3(1 + \beta)}$$

zeigt, daß dieser Wert gleich ist $\beta = \frac{2}{3}$.

Bei höheren Drucken bleibt der Wert von γ keineswegs konstant, wie aus den folgenden Beobachtungen von Koch ¹⁾ hervorgeht.

Werte von γ für Luft bei höheren Drucken.

	$\theta = -79,3^{\circ}\text{C}$	$\theta = 0^{\circ}\text{C}$
$p = 1 \text{ Atm.}$	$\gamma = 1,405$	$\gamma = 1,404$
25 "	1,57	1,47
100 "	2,21	1,66
200 "	3,33	1,85

247. Allgemein gesprochen, man hat gefunden, daß bei den einatomigen und bei den permanenteren zweiatomigen Gasen ein Bereich von der betrachteten Art existiert, innerhalb dessen die spezifischen Wärmen annähernd konstant bleiben. Häufig scheint in dem Falle der komplexeren Gase kein solcher Bereich zu bestehen.

248. Die Tabelle auf Seite 242 enthält Werte von C_p und γ für eine Anzahl der bekannteren Gase beider Typen. Die letzte Spalte enthält Werte von β , berechnet aus Formel (485), wir bemerken jedoch, daß diese Werte offenbar nur innerhalb des Gebietes, in dem die spezifischen Wärmen annähernd konstant bleiben, eine physikalische Bedeutung haben.

¹⁾ Ann. d. Phys. 26, 551, 1908.

Aus den Zahlen dieser Tabelle geht mit Unterstützung einer großen Menge anderer experimenteller Schlüsse hervor, daß der Wert von β annähernd gleich Null ist ($\gamma = 1\frac{2}{3}$) für die einatomigen Gase, Quecksilber, Krypton, Argon und Helium. Er ist annähernd gleich $\frac{2}{3}$ ($\gamma = 1\frac{2}{5}$) innerhalb des gleichmäßigen Gebietes für eine Anzahl von zweiatomigen Gasen, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxyd und andere. Gehen wir zu Temperaturen unterhalb des gleichmäßigen Gebietes über, so sehen wir, daß β sehr rapid abnimmt.

Werte von C_p und γ .

Gas	Beobachter	Wert von C_p	Wert von γ	Wert von β
Quecksilberdampf . .	Kundt u. Warburg	—	1,666	0,000
Krypton	Rayleigh u. Ramsey	—	1,666	0,0 0
Argon	Niemeyer	—	1,667	0,000
Helium bei 18°C . .	Scheel u. Heuse ¹⁾	1,260	1,654	0,02 ⁴⁾
" " — 180°C	" " "	1,245	1,667	0,00 ⁴⁾
Wasserstoff bei 16°C	" " "	3,403	1,407	0,637
" " — 76°C	" " "	3,157	1,453	0,470
" " — 181°C	" " "	2,644	1,597	0,124
Stickstoff bei 20°C .	" " "	0,2492	1,400	0,666
" " — 181°C	" " "	0,2556	1,468	0,424
Sauerstoff bei 20°C .	" " "	0,218	1,399	0,670
" " — 76°C	" " "	0,214	1,416	0,603
" " — 181°C	" " "	0,228	1,447	0,493
Luft bei 100°C . . .	Swann ²⁾	0,24301	—	—
" " 20°C . . .	" "	0,24173	—	—
" " 20°C . . .	Scheel u. Heuse ¹⁾	0,2406	1,401	0,663
" " — 76°C . . .	" " "	0,2430	1,401	0,663
" " — 181°C . . .	" " "	0,2496	1,450	0,481
Kohlen- (— 18°C	" " "	0,2502	1,398	0,675
monoxyd bei (— 183°C	" " "	0,2587	1,472	0,412
Kohlendioxyd bei 0°C	Holborn u. Henning ³⁾	0,2010	—	1,30
" " 20°C	Swann ²⁾	0,20202	—	1,31
" " 50°C	Holborn u. Henning ³⁾	0,2095	—	1,43
" " 100°C	Swann ²⁾	0,22141	—	1,61

¹⁾ Ann. d. Phys. **37**, 79 u. 40, u. 473.

²⁾ Phil. Trans. **210A**, 199.

³⁾ Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. 1905, S. 175.

⁴⁾ Berechnet aus $\frac{R}{m} = 2077 \cdot 10^4$.

249. Die Energie eines Moleküls besteht stets aus drei quadratischen Gliedern, welche die kinetische Energie der Translation darstellen, zu denen noch eine gewisse Zahl von anderen Gliedern hinzutreten kann, die die Energie der Rotation, der inneren Schwingung usw. darstellen.

Wir wollen ein Molekül betrachten, das in seiner kinetischen Energie außer den drei Gliedern, die sich auf die Translation beziehen, noch n quadratische Glieder enthält, so daß

$$(486) \quad \left\{ \begin{array}{l} E = \frac{1}{2} m(u^2 + v^2 + w^2) + \frac{1}{2} \alpha_1 \Phi_1^2 \\ \quad + \frac{1}{2} \alpha_2 \Phi_2^2 + \dots + \frac{1}{2} \alpha_n \Phi_n^2. \end{array} \right.$$

Der Mittelwert jedes quadratischen Gliedes ist wie in § 140 gleich $\frac{1}{2} R T$, so daß

$$(487) \quad \bar{E} = \frac{1}{2} R T(3 + n).$$

Vergleichen wir dies mit dem für \bar{E} in Gleichung (470) angenommenen Mittelwert, nämlich

$$(488) \quad \bar{E} = \frac{3}{2} R T(1 + \beta),$$

so sehen wir sofort, daß $n = 3\beta$.

Dies gibt sofort eine einfache Erklärung für die Tendenz, welche die verschiedenen stationären Werte von β zeigen, sich um die Werte $\beta = 0, \frac{2}{3}$ usw. zusammenzudrängen, denn man sieht, daß dies genau die Werte sind, welche ganzzahligen Werten von n entsprechen. Mit anderen Worten, diese Werte sind gerade solche, wie man sie gemäß der Hypothese erwarten sollte, daß die molekulare Energie die Gestalt (486) hat.

Für ein Gas, dessen molekulare Energie diese Gestalt hat, wird Formel (472) und (474) lauten

$$(489) \quad C_v = \frac{1}{2}(3 + n) \frac{R}{Jm},$$

$$(490) \quad \gamma = 1 + \frac{2}{3 + n}.$$

Einatomige Gase.

250. Es gibt vier Gase in der Tabelle, nämlich Quecksilber, Krypton, Argon und Helium, für die sehr angenähert $\gamma = \frac{13}{8}$, $\beta = 0$ und $n = 3$ ist. Diese Gase besitzen also keine molekulare Energie mit Ausnahme der Translationsenergie. Das scheint darauf hinzuweisen, daß die Gasmoleküle sich bei einem

Stöße wie harte kugelförmige Körper verhalten müssen. Würde dem nicht so sein, so müßte ein beträchtlicher Bruchteil der molekularen Translationsenergie bei jedem Zusammenstoß in Rotations- oder Schwingungsenergie verwandelt werden. Die vier Gase haben die Eigentümlichkeit, daß sie alle einatomig sind, das Molekül ist identisch mit dem Atom.

Obschon die Atome dieser Substanzen sich beim Zusammenstoß wie harte kugelförmige Körper verhalten, haben wir reichliche Beweise dafür, daß sie eine sehr komplizierte innere Struktur besitzen. Wir glauben zum Beispiel, auf Grund unbestreitbarer Beweise, daß das Heliumatom aus drei Teilen aufgebaut ist — einem positiven Kern, der mit dem α -Partikel der Radioaktivität identisch ist, und zwei negativen Elektronen. Das in dieser Weise aufgebaute Heliumatom muß aus geometrischen Gründen außer seinen drei Freiheitsgraden für die Bewegung im Raume noch sechs Freiheitsgrade haben.

Die Erklärung dafür, warum unter diesen Umständen die spezifischen Wärmen genau wiedergegeben werden, wenn man in den Formeln (489) und (490) $n = 0$ setzt, bot viele Jahre hindurch ein sehr ernstes Problem. Man nimmt jetzt allgemein an, daß sich auf Grund des klassischen Systems der Dynamik keine befriedigende Erklärung geben läßt. In den letzten Jahren hat sich ein neues System der Dynamik entwickelt, das gewöhnlich Quantendynamik genannt wird. Es dürfte vielleicht genügen, hier zu bemerken, daß die Quantendynamik nicht nur von dem Verhalten der einatomigen Moleküle, sondern auch überdies von vielen anderen Problemen der spezifischen Wärmen eine Erklärung geliefert hat. Wir werden hier die Quantendynamik nicht weiter behandeln, da sie den Gegenstand eines eigenen Kapitels (17. Kap.) bildet.

251. Nach $n = 0$ würde der nächste theoretisch mögliche Wert $n = 1$ sein, was zu $\gamma = 1\frac{1}{2}$ führt. In der Tabelle auf Seite 242 gibt es kein Gas, für das $n = 1$ ($\beta = \frac{1}{3}$) wäre, und es ist auch kein Gas bekannt, für das β und γ wenigstens annähernd diese Werte hätten. Dies kann jedoch bei näherer Prüfung als eine weitere Bestätigung der Richtigkeit der kinetischen Theorie betrachtet werden, da kein molekulares System eine Energie von der Form (486) mit $n = 1$ haben

könnte. Sowohl eine Rotation, als auch eine Schwingung, würde notwendiger Weise mindestens zwei quadratische Glieder in die Energie einführen. Ein Molekül, für das $n = 1$ ist, ist also eine Unmöglichkeit, und man kann den Wert $\gamma = 1\frac{1}{2}$ für keine Gastype erwarten.

Zweiatomige Gase.

252. Nach $n = 0$ wird also der nächste theoretisch mögliche Wert $n = 2$ sein, was $\gamma = 1\frac{2}{5}$ liefert. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß n und γ diese Werte sehr annähernd für Luft, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenmonoxyd besitzen. Die Moleküle dieser Gase sind alle zweiatomig, und man findet, daß dieselben Werte von n und β für die meisten, jedoch nicht für alle zweiatomigen Gase zutreffen. Die beiden Terme

$$\frac{1}{2} \alpha_1 \Phi_1^2 + \frac{1}{2} \alpha_2 \Phi_2^2$$

in der Energie, die durch Formel (486) geliefert werden, können entweder von einer Schwingung der beiden Atome relativ zueinander entlang ihrer Verbindungslinie herrühren oder von einer Rotation. Wir bemerken, daß zwar im allgemeinen die Rotationsenergie eines starren Körpers durch drei quadratische Glieder in Formel (486) dargestellt werden wird, die Rotationsenergie eines um eine Achse symmetrischen Körper jedoch kann durch zwei Glieder allein ausgedrückt werden, da bei den Zusammenstößen keine Rotation um die Symmetrieachse entsteht.

Welches auch immer der wahre physikalische Ursprung dieser beiden Terme sein mag, jedenfalls sehen wir aus der Tabelle auf Seite 242, daß ihre Energie sehr rasch abfällt, wenn die Temperatur sinkt, besonders im Falle des Wasserstoffes. Eucken und andere¹⁾ haben experimentell gefunden, daß bei Annäherung an den absoluten Nullpunkt der Temperatur die Moleküle der zweiatomigen Gase die Tendenz haben, ihre ganze Energie mit Ausnahme der Translationsenergie zu verlieren und sich daher wie die Moleküle von einatomigen Gasen mit den Werten $\beta = 0$ und $\gamma = 1\frac{2}{5}$ verhalten. Wir werden auf eine Diskussion dieser bemerkenswerten Tatsache später noch zurückkommen (Kapitel 17).

¹⁾ Eucken, Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. **6**, 141 (1912); Scheel und Heuse, Ann. d. Phys. **40**, 473 (1913); Schreiner, Zeitschr. f. phys. Chem. **112**, 1 (1924).

Mehratomige Gase.

253. Es ist schwer, irgend ein Gesetz oder eine Regelmäßigkeit in den Werten von n und γ für mehratomige Gase aufzufinden. Verschiedene Versuche sind gemacht worden, die Werte von n und γ mit der Zahl der Atome in dem Molekül zu verknüpfen. Naumann¹⁾ zum Beispiel vermutete, daß das n mit der Zahl der Atome im Molekül identisch sei, während J. J. Thomson²⁾ glaubte, daß in dem besonderen Falle eines symmetrisch angeordneten Moleküls, $n + 3$ proportional der Zahl der Atome im Molekül angenommen werden könne.

Die Versuche von Capstick³⁾ haben jedoch zwingend gezeigt, daß man nicht erwarten kann, daß ein allgemeines Gesetz γ mit der Zahl der Atome, unabhängig von der Natur dieser Atome verknüpfe. Er findet zum Beispiel die folgenden Werte für die Methan-Derivate:

		γ	$n + 3$
Methan	CH ₄	1,313	6,4
Methylchlorid	CH ₃ Cl	1,279	7,2
Methylenchlorid	CH ₂ Cl ₂	1,219	9,0
Chloroform	CHCl ₃	1,154	13,0
Kohlenstofftetrachlorid	CCl ₄	1,130	15,4

und einigermaßen ähnliche Werte für n kann man aus Regnaults Bestimmung von C_p für diese Reihen ableiten. Es erhöht also die Einführung der Reihen von Chloratomen n bei jedem Schritt sehr beträchtlich.

Ein ähnliches Resultat wurde von Strecker⁴⁾ erhalten, der fand, daß Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure, alle ungefähr denselben Wert haben wie Wasserstoff, nämlich

$$\gamma = 1,4 \qquad n + 3 = 5$$

während für Chlor, Brom und Jod, die Werte annähernd gleich sind

$$\begin{array}{ll} \text{Chlor} & \gamma = 1,333 \quad n + 3 = 6 \\ \text{Brom, Jod} & \gamma = 1,293 \quad n + 3 = 6,8. \end{array}$$

Ähnlich für die Jodide von Brom und Chlor

$$\begin{array}{ll} \text{Bromjodid} & \gamma = 1,33 \quad n + 3 = 6 \\ \text{Chlorjodid} & \gamma = 1,317 \quad n + 3 = 6,3 \end{array}$$

¹⁾ Ann. d. Chem. **143**, 284 (1867).

²⁾ Watts Dictionary of Chemistry I, S. 89.

³⁾ Phil. Trans. **186**, 564 (1895); **185**, 1 (1894).

⁴⁾ Wied. Ann. **13**, 20 und **17**, 85.

Aus diesen Zahlen ersieht man, daß ein Halogen an die Stelle von Wasserstoff gesetzt werden kann, ohne irgend eine Differenz in den Werten von γ und n hervorzurufen, daß jedoch die Substitution des zweiten Halogenatoms eine ausgesprochene Erhöhung von n hervorruft. Capstick¹⁾ findet eine ähnliche Erscheinung im Falle der Paraffinderivate. Im allgemeinen bringt das zweite in das Molekül eingeführte Chloratom eine starke Änderung hervor, obgleich das erste sich so verhalten kann oder auch nicht.

Molekulare Assoziation.

254. Die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften der Gase, die in diesem und dem vorangehenden Kapitel durchgeführt wurde, war auf der Annahme aufgebaut, daß ein Gas als eine Gesamtheit einzelner dynamischer Systeme, nämlich der Moleküle, betrachtet werden kann, von denen jedes seine Identität die ganze Zeit hindurch beibehält. Zum Schluß wollen wir noch untersuchen, was für Änderungen wir zu erwarten haben, wenn diese Annahme bloß als Annäherung an die Wahrheit, und nicht als vollkommen richtig angesehen wird. Wir werden uns zunächst überlegen, welche Komplikationen durch die Möglichkeit von molekularen Assoziationen entstehen, während wir die Besprechung des entgegengesetzten Vorganges der Dissoziation auf später aufheben.

255. Wir haben bereits gesehen, daß eine schwache Anziehungskraft zwischen den Molekülen in einem Gase wirken muß, wenn sie sich genügend nahe aneinander befinden, oder, präziser ausgedrückt, daß die potentielle Energie der gesamten intermolekularen Kräfte negativ ist.

Dieses Resultat läßt sich bemerkenswerter Weise einsehen, ohne die Annahme machen zu müssen, daß dem einzelnen Molekül eine definierte Anziehungskraft anhaftet. In § 117 erhielten wir als Gesetze der Verteilung für jene Moleküle, die von intermolekularen Kräften frei sind und für die, welche unter dem Einfluß einer intermolekularen Kraft stehen, Gleichungen von der Gestalt

$$(491) \quad \begin{cases} \tau_{\alpha} = A e^{-2hE_{\alpha}} \\ \tau_{\alpha\alpha} = A^2 e^{-2h(E_{\alpha} + E'_{\alpha} + W_{\alpha\alpha})} \\ \text{usw.,} \end{cases}$$

¹⁾ Phil. Trans. 186, 564 (1895); 185, 1 (1894).

wobei es für unseren vorliegenden Zweck genügt, ein Gas zu betrachten, in dem nur eine Art von Molekülen enthalten ist, d. h. ein chemisch reines Gas. In den obigen Gleichungen ist $W_{\alpha\alpha}$ das Potential der intermolekularen Kräfte zwischen den zwei Molekülen. Bezeichnen wir das Potential der intermolekularen Kräfte zwischen drei Molekülen mit $W_{\alpha\alpha\alpha}$, und so weiter, so erhalten wir für die gesamte intermolekulare potentielle Energie des Gases

$$(492) \quad \Phi = A^2 \int \int \dots W_{\alpha\alpha} e^{-2h(t_\alpha + E'_\alpha + W_{\alpha\alpha})} d\xi_1 d\xi_2 \dots \\ + A^3 \int \int \dots W_{\alpha\alpha\alpha} e^{-2h(E_\alpha + E'_\alpha + E''_\alpha + W_{\alpha\alpha\alpha})} d\xi_1 d\xi_2 \dots + \text{usw.}$$

wo sich die Integrationen über alle Konfigurationen erstrecken, in denen die intermolekularen Kräfte merklich sind. Wenn nun die Konfiguration von zwei Molekülen nach dem Zufall aus allen möglichen Konfigurationen ausgewählt ist, so kann $W_{\alpha\alpha}$ ebenso leicht positiv als negativ sein, so daß das ganze erste Integral als Summe von Gliedern von der Form

$$W_{\alpha\alpha} e^{-2hW_{\alpha\alpha}} - W_{\alpha\alpha} e^{2hW_{\alpha\alpha}}$$

ausgedrückt werden kann, welche durch Kombination je zweier Konfigurationen erhalten werden, bei denen die Werte von $W_{\alpha\alpha}$ der Größe nach gleich, doch dem Vorzeichen nach entgegengesetzt sind. Diese Ausdrücke sind jedoch negativ für alle Werte von $W_{\alpha\alpha}$. Das zweite Integral kann ähnlich behandelt werden, so daß wir schließlich zu dem Endresultat gelangen, daß Φ negativ ist.

Grad der Assoziation.

256. Wir wollen nun das Problem vereinfachen, indem wir die Moleküle als punktförmige Kraftzentren ansehen, die aufeinander mit einer Kraft einwirken, die bloß von ihrer gegenseitigen Distanz abhängt. Die Wahrscheinlichkeit, ein freies Molekül der Klasse A im Innern eines Volumenelementes $dx dy dz$ aufzufinden, ist nun gemäß Gleichung (401)

$$(493) \quad A e^{-hm^2} du dv dw dx dy dz,$$

während die Wahrscheinlichkeit, zwei Moleküle der Klassen A und B in benachbarten Elementen $dx dy dz$ und $dx' dy' dz'$ aufzufinden, gleich ist

$$A^2 e^{-hm(c^2 + c'^2) - 2hV} du dv dw dx dy dz du' dv' dw' dx' dy' dz'.$$

Nehmen wir an, daß das Element $dx' dy' dz'$ eine Kugelschale mit den Radien r und $r + dr$ ist, die das Zentrum des ersten Moleküls umgibt, so verwandelt sich der letztere Ausdruck in

$$A^2 e^{-hm(c^2 + c'^2) - h\psi} du dv dw du' dv' dw' 4\pi r^2 dr dx dy dz,$$

worin Ψ eine Funktion von r ist. Benutzen wir, wie in § 33 (Seite 47) die Transformationen

$$\mathbf{u} = \frac{1}{2}(u + u') \text{ usw.} \quad \alpha = u' - u \text{ usw.}$$

und schreiben

$$\mathbf{u}^2 + \mathbf{v}^2 + \mathbf{w}^2 = \mathbf{c}^2, \quad \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = V^2,$$

so können wir den vorstehenden Ausdruck transformieren in

$$(494) \quad A^2 e^{-2hm\mathbf{c}^2} du dv dw dx dy dz e^{-\frac{1}{2}hmV^2 - 2h\psi} d\alpha d\beta d\gamma 4\pi r^2 dr.$$

Der erste Faktor hinter A^2 drückt das Gesetz der Verteilung der Translationsgeschwindigkeiten für ein Doppelmolekül aus. Es ist genau so, wie wenn jedes Doppelmolekül eine permanente Struktur von der Masse $2m$ besäße. Die restlichen Faktoren drücken die Verteilung derjenigen Koordinaten aus, die man als innere in bezug auf das Doppelmolekül ansehen kann.

257. Während der Bewegung eines Doppelmoleküls wird, solange es durch Zusammenstöße nicht gestört ist, \mathbf{c}^2 konstant bleiben, so daß aus der Energiegleichung folgt, daß $\frac{1}{2}mV^2 + 2\Psi$ konstant bleibt. Die möglichen Bahnen, die die Komponentenmoleküle um ihren gemeinsamen Schwerpunkt beschreiben können, zerfallen in zwei Klassen, je nachdem, ob sie sich ins Unendliche erstrecken oder nicht. Analytisch sind diese zwei Klassen voneinander durch das Vorzeichen von $\frac{1}{2}mV^2 + 2\Psi$ unterschieden. Doppelmoleküle, für die $\frac{1}{2}mV^2 + 2\Psi$ positiv ist, bestehen aus zwei Molekülen, die sich einander aus dem Raume außerhalb ihrer gegenseitigen Wirkungssphären genähert haben, und die sich, nachdem sie einander einmal bis auf einen Minimalabstand nahe gekommen sind, wieder aus ihren gegenseitigen Machtsphären entfernen werden. Doppelmoleküle jedoch, für die $\frac{1}{2}mV^2 + 2\Psi$ negativ ist, bestehen aus zwei Molekülen, die um einander Bahnen beschreiben, die vollständig im Innern der beiden Wirkungssphären liegen, und diese Bewegung dauert an, solange sie nicht durch Zusammenstöße mit anderen Molekülen gestört wird. Es ist klar, daß Doppelmoleküle der ersten Art einfach Paare von zusammenstoßenden Molekülen sind. Da wir die mole-

kulare Assoziation besprechen, so müssen wir unser Augenmerk auf Doppelmoleküle der zweiten Art richten, d. h. jene, für die $\frac{1}{2} m V^2 + 2 \Psi$ negativ ist. Wir bemerken, daß Doppelmoleküle dieser Art nicht durch das Zusammentreffen von zwei Einzelmolekülen allein entstehen können. Es ist notwendig, daß, während die Moleküle sich im Zusammenstoß befinden, etwas geschieht, was die Bewegung so ändert, daß sich das Vorzeichen von $\frac{1}{2} m V^2 + 2 \Psi$ umkehrt. Dies könnte durch Zusammenstoß mit einem dritten Molekül hervorgerufen werden, oder es könnte auch, wenn $\frac{1}{2} m V^2 + 2 \Psi$ zu Beginn eines Zusammentreffens genügend klein wäre, durch Strahlung so viel Energie zerstreut werden, daß $\frac{1}{2} m V^2 + 2 \Psi$ noch vor der Beendigung des Zusammentreffens negativ würde. Wir können die Betrachtung dieser zweiten Möglichkeit hier außer acht lassen, da wir, wenn dies die primäre Ursache der Assoziation wäre, nicht länger berechtigt wären, die Gleichungen zu benutzen, mit denen wir gearbeitet haben, da sie auf der Annahme der Erhaltung der Energie beruhen.

258. Integrieren wir den Ausdruck (493) über alle Werte von u, v, w , so finden wir für ν_1 die Molekulardichte der unkominierten Moleküle

$$(495) \quad \nu_1 = A \left(\frac{\pi}{h m} \right)^{3/2}.$$

Ähnlich erhalten wir, wenn ν_2 die Molekulardichte der Doppelmoleküle ist, durch Integration des Ausdruckes (494)

$$(496) \quad \begin{cases} \nu_2 = A^2 \left(\frac{\pi}{2 h m} \right)^{3/2} \iiint \int e^{-h[\frac{1}{2} m V^2 + 2 \Psi]} d\alpha d\beta d\gamma 4\pi r^2 dr \\ = A^2 \left(\frac{\pi}{2 h m} \right)^{3/2} \iint \int e^{-h[\frac{1}{2} m V^2 + 2 \Psi]} 16 \pi^2 V^2 r^2 dV dr, \end{cases}$$

worin die Integration sich über alle Werte von V und r erstreckt, für die $\frac{1}{2} m V^2 + 2 \Psi$ negativ ist.

Die Gesamtzahl der ursprünglichen Moleküle pro Volumeneinheit ist

$$(497) \quad \nu = \nu_1 + 2 \nu_2 + 3 \nu_3 + \dots$$

$$= \nu_1 \left(1 + \frac{A}{\sqrt{2}} \iint \int e^{-h[\frac{1}{2} m V^2 + 2 \Psi]} 16 \pi^2 V^2 r^2 dV dr + A^2(\dots) + \dots \right)$$

so daß, wenn q den Bruchteil der ganzen Masse bedeutet, welcher nicht assoziiert ist,

$$(498) \quad q = \frac{\nu_1}{\nu} = \frac{1}{1 + \frac{A}{\sqrt{2}} \iint e^{-h[1/2 m V^2 + 2 \mathcal{V}]} 16 \pi^2 V^2 r^2 dV dr + \dots}$$

Eliminieren wir A aus den Gleichungen (495), (496) usw., so erhalten wir eine Reihe von Beziehungen von der Gestalt

$$(499) \quad \begin{aligned} \nu_2 &= \nu_1^2 \varphi(T) \\ \nu_3 &= \nu_1^3 \psi(T) \text{ usw.,} \end{aligned}$$

wo $\varphi, \psi \dots$ Funktionen der Temperatur allein sind. Gleichungen von dieser Gestalt bilden praktisch genommen die Grundlage jeder Theorie der Assoziation und Dissoziation¹⁾.

Um die Veränderung der Assoziation mit der Temperatur zu studieren, ist eine Kenntnis der genauen Gestalt der Funktionen $\varphi(T), \psi(T)$ usw. notwendig, wir können jedoch die Abhängigkeit der Assoziation von der Dichte ohne diese Kenntnis untersuchen.

Abhängigkeit der Assoziation von der Dichte.

259. Für eine große Anzahl von Substanzen ist es wahrscheinlich, daß kein höherer Grad von Assoziation betrachtet werden muß, als der, welcher sich in der Bildung von Doppelmolekülen äußert. Für solche Substanzen ist

$$\nu = \nu_1 + 2 \nu_2.$$

Vernachlässigen wir die van der Waals'sche Korrektion, so ist der Druck gegeben durch (vgl. § 145)

$$(500) \quad p = RT(\nu_1 + \nu_2) = 1/2 RT(\nu + \nu_1) = 1/2 R\nu T(1 + q),$$

wo q aus Gleichung (498) eingeführt ist. Daraus geht hervor, daß q , der freie Bruchteil der ganzen Masse ohne weiteres durch Ablesungen von Druck und Temperatur bestimmt werden kann.

¹⁾ Vgl. z. B. Boltzmanns Theorie, Wied. Ann. **32**, 39, oder Vorlesungen über Gastheorie, II, § 63; Natanson's Theorie, Wied. Ann. **38**, 288, oder Winckelmanns Handbuch der Physik, III, S. 725, oder die Theorie von J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **18**, 233 (1884). Diese Theorien sind auf sehr verschiedenen physikalischen Annahmen aufgebaut, doch alle führen zu Gleichungen von derselben allgemeinen Form wie (499). Der Unterschied der physikalischen Annahmen zeigt sich in der verschiedenen Form für die Funktionen $\varphi(T)$ usw.

Die folgende Tabelle enthält die Werte von $1 - q$, die in dieser Weise aus den Beobachtungen von Natanson¹⁾ über die Dichte von Stickstoffperoxyd berechnet wurden.

Assoziation von NO_2 .

Temperatur	Wert von $1 - q = \frac{2\nu_2}{\nu}$			
	$p = 115 \text{ mm}$	$p = 250 \text{ mm}$	$p = 580 \text{ mm}$	$p = 760 \text{ mm}$
$\theta = -12,6^\circ$	0,919	—	—	—
$\theta = 0^\circ$	0,837	0,901	—	—
$\theta = 21^\circ$	—	—	0,824	—
$\theta = 49,7^\circ$	0,253	0,370	0,550	—
$\theta = 73,7^\circ$	0,084	0,149	0,263	—
$\theta = 99,8^\circ$	0,031	0,050	0,093	0,117
$\theta = 151,4^\circ$	unmeßbar klein			

In diesem Falle ist das Einzelmolekül NO_2 , das Doppelmolekül ist N_2O_4 , und es wird angenommen, daß kompliziertere Strukturen nicht vorkommen. Der Wert von $1 - q$ ist gleich $2\nu_1/\nu$, und mißt so den Bruchteil der Masse, die in der Form N_2O_4 vorkommt.

Gleichung (499) sagt nun voraus, daß das Verhältnis von ν_2 zu ν_1^2 für alle Messungen bei der gleichen Temperatur gleich sein sollte. Aus dieser Gleichung erhalten wir

$$\frac{1}{q} = \frac{\nu}{\nu_1} = \frac{\nu_1 + 2\nu_2}{\nu_1} = 1 + 2\nu_1 \varphi(T),$$

und daraus

$$\frac{1}{q} \left(\frac{1}{q} - 1 \right) = \left(\frac{\nu}{\nu_1} \right) [2\nu_1 \varphi(T)] = 2\nu \varphi(T)$$

oder

$$1 - q = 2q^2 \nu \varphi(T).$$

Kombinieren wir das mit Gleichung (500), so erhalten wir

$$1 - q^2 = 4pq^2 \frac{\varphi(T)}{RT},$$

woraus hervorgeht, daß das Verhältnis $\frac{1 - q^2}{pq^2}$ für alle Messungen bei derselben Temperatur gleich sein sollte.

¹⁾ Recueil de Constantes Physiques, S. 168.

Die folgende, aus den Beobachtungen der obigen Tabelle berechnete Tabelle zeigt, bis zu welchem Ausmaße diese Voraussage der Theorie vom Experiment gerechtfertigt wird:

Assoziation von NO₂.

Temperatur	Werte von $\frac{1 - q^2}{p q^2} = \frac{4 \varphi(T)}{R T}$			
	$p = 115 \text{ mm}$	$p = 250 \text{ mm}$	$p = 580 \text{ mm}$	$-p = 760 \text{ mm}$
$\theta = 49,7^{\circ}$	0,689	0,608	0,680	—
$\theta = 73,7^{\circ}$	0,167	0,152	0,145	—
$\theta = 99,8^{\circ}$	0,056	0,043	0,037	0,037

Abhängigkeit der Assoziation von der Temperatur.

260. Wir haben gesehen, daß

$$\frac{1}{q^2} = 1 + \frac{4 p \varphi(T)}{R T}$$

ist, worin gemäß den Gleichungen (495) und (496)

$$(501) \quad \varphi(T) = \frac{\nu_2}{\nu_1^2} = \left(\frac{h m}{2 \pi}\right)^{3/2} \iint e^{-h[1/2 m v^2 + 2 \Psi]} 16 \pi^2 V^2 r^2 dV dr.$$

Die Ermittlung der genauen Beziehung des Assoziationsgrades zur Temperatur hängt demnach von der Auswertung der Funktion $\varphi(T)$ ab und stellt daher ein schwieriges Problem dar.

Ganz allgemein kann man leicht einsehen, daß bei hohen Temperaturen (h sehr klein) der Wert von $\varphi(T)$ unmerklich sein wird, während wir erwarten müssen, daß er, nachdem er einmal abschätzbare Werte erlangt hat, sehr rasch mit fallender Temperatur ansteigt.

Unsere Kenntnis der Struktur der Materie ist nicht ausreichend, um uns zu gestatten, $\varphi(T)$ gemäß Gleichung (501) mit Genauigkeit zu bestimmen. Ein Fortschritt kann nur durch die Einführung einfacher Hypothesen über die Wechselwirkung zwischen den Molekülen erzielt werden, wenn sich herausstellt, daß sie zu Resultaten führen, die der Wahrheit naheliegen.

Boltzmann ¹⁾ nimmt an, daß eine potentielle Energie zwischen zwei Molekülen nur dann existiert, wenn der Mittelpunkt des

¹⁾ Vorlesungen über Gastheorie II, Kap. 6.

zweiten innerhalb eines kleinen und definierten Gebietes liegt, das selbstverständlich in bezug auf das erste fest ist, und daß, wenn das zweite Molekül seinen Mittelpunkt innerhalb dieses „empfindlichen Gebietes“ hat, die potentielle Energie stets den gleichen Wert Ψ besitzt. Dieses Gebiet muß nicht notwendig aus einer Kugelschale bestehen, bedeutet jedoch ω sein Gesamtvolumen, so kann Gleichung (501) in der Form

$$\varphi(T) = \left(\frac{hm}{2\pi}\right)^{3/2} \omega e^{-2h\Psi} \int e^{-1/2 m h V^2} 4\pi V^2 dV$$

geschrieben werden, wo ω das Integral $4\pi \int r^2 dr$ ersetzt, das die Ausdehnung des „empfindlichen Gebietes“ in unserer Entwicklung dargestellt hat. Ersetzen wir $1/2 hmV^2$ durch x^2 , so kann diese Gleichung in die Form

$$(502) \quad \varphi(T) = \frac{4\omega}{\sqrt{\pi}} e^{-2h\Psi} \int_0^{\xi} e^{-x^2} x^2 dx$$

gebracht werden.

Die obere Grenze der Integration ist bestimmt durch die Bedingung, daß dort $1/2 m V^2 + 2\Psi$ verschwinden soll, und ist daher gegeben durch $\xi^2 = -2h\Psi$, wobei der Wert von Ψ notwendig negativ ist. Setzen wir $-\Psi = R\beta$, so daß β positiv ist, so ist der Wert von ξ^2 gleich $2hR\beta$ oder β/T .

Für manche Substanzen dürfte Ψ so groß sein, daß wir eine gute Approximation erhalten, wenn wir das Integral in Gleichung (502) zwischen den Grenzen $x = 0$ und $x = \infty$ erstrecken (vgl. § 267). In diesem Falle läßt sich die Integration leicht ausführen und wir finden

$$\varphi(T) = \omega e^{-2h\Psi} = \omega e^{-\Psi/RT} = \omega e^{\beta/T},$$

worin Ψ negativ ist. Der Dissoziationsgrad ist dann gegeben durch

$$(503) \quad \frac{1}{q^2} = 1 + \frac{4p\omega}{RT} e^{\beta/T},$$

das ist Boltzmanns Formel für die molekulare Assoziation und Dissoziation. Numerische Werte, die man durch Vergleichung dieser Formel mit dem Experiment erhält, sind von Boltzmann¹⁾ angegeben worden.

1) l. c. § 66.

Williard Gibbs¹⁾ hat den Gegenstand ebenfalls behandelt mit einer Methode, die zwar auf den ersten Blick von der Boltzmannschen sehr verschieden zu sein scheint, von der sich jedoch, wie Boltzmann bemerkt²⁾, zeigen läßt, daß sie im Grunde genommen auf genau der gleichen physikalischen Grundlage ruht, und daher notwendig im wesentlichen zu denselben Gleichungen führt.

Die folgende Tabelle, die von Williard Gibbs angegeben wurde, enthält die Dichten von Stickstoffperoxyd, die bei verschiedenen Temperaturen von Deville und Troost³⁾ beobachtet worden sind, wobei der Druck stets 1 Atm. beträgt und ferner die aus Gleichung (503) berechneten Werte.

Assoziation von NO_2 .

Temperatur	Dichte (beob.)	Dichte (ber.)	Temperatur	Dichte (beob.)	Dichte (ber.)
183,2	1,57	1,592	80,6	1,80	1,801
154,0	1,58	1,597	70,0	1,92	1,920
135,0	1,60	1,607	60,2	2,08	2,067
121,5	1,62	1,622	49,6	2,27	2,256
111,3	1,65	1,641	39,8	2,46	2,443
100,1	1,68	1,676	35,4	2,53	2,524
90,0	1,72	1,728	26,7	2,65	2,676

Für andere Substanzen kann wieder Ψ so klein sein, daß man eine gute Annäherung durch Entwicklung nach Potenzen von ξ erzielen kann. Durch wiederholte partielle Integration erhalten wir die Entwicklung

$$\int_0^{\xi} e^{-x^2} x^2 dx = \frac{1}{2} \xi e^{-\xi^2} \left\{ \frac{2\xi^2}{1 \cdot 3} + \frac{(2\xi^2)^2}{1 \cdot 3 \cdot 5} + \frac{(2\xi^2)^3}{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7} + \dots \right\},$$

die für alle Werte von ξ konvergent ist. Durch Benutzung dieser Gleichung verwandelt sich (502) in

$$\varphi(T) = \frac{4\omega}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\beta}{T} \right)^{3/2} \left\{ \frac{1}{3} + \frac{2}{3 \cdot 5} \frac{\beta}{T} + \frac{2^2}{3 \cdot 5 \cdot 7} \left(\frac{\beta}{T} \right)^2 + \dots \right\}.$$

¹⁾ Trans. Connecticut Acad. **3**, 108 (1875) und 343 (1877); Sill. Journ. **18**, 277 (1879); ferner Coll. Works **1**, 55 bis 372.

²⁾ Vorlesungen über Gastheorie II, S. 211.

³⁾ Compt. Rend. **64**, 237 (1867).

Eine andere mögliche Entwicklung, die auch für alle Werte von ξ konvergiert, lautet

$$\int_0^{\xi} e^{-x^2} x^2 dx = \frac{1}{3} \xi^3 - \frac{1}{1.5} \xi^5 + \frac{1}{1.2.7} \xi^7 - \frac{1}{1.2.3.9} \xi^9 + \dots,$$

was zu

$$\varphi(T) = \frac{4\omega}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\beta}{T}\right)^{3/2} \left\{ \frac{1}{3} + \frac{1}{1.5} \frac{\beta}{T} + \frac{1}{1.2.7} \left(\frac{\beta}{T}\right)^2 \dots \right\} e^{\beta/T}$$

führt.

Jäger¹⁾ gibt eine Tabelle an, die von Neumann²⁾ übernommen ist, aus der hervorgeht, daß die Dissoziation von untersalpétriger Säure zwischen den Temperaturen 27°C und 135°C gut dargestellt werden kann, wenn man annimmt, daß $\varphi(T)$ proportional ist zu

$$\frac{1}{T^2} e^{\beta/T}.$$

Er gibt auch eine Theorie an, die zu dieser Gestalt für $\varphi(T)$ führt. Sie ist jedoch nicht verträglich mit den dem vorliegenden Buche zugrunde gelegten dynamischen Prinzipien.

Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes.

261. Bei sehr hohen Temperaturen reduzieren sich die Reihen (497) auf ihr erstes Glied, so daß $q = 1$ ist und daher keine Moleküle in beständigen Kombinationen existieren.

Bei tieferen Temperaturen ist h größer, so daß nicht nur A größer ist, sondern auch die Potenz $e^{-h [1/2 m v^2 + 2 F]}$, in der wie man sich erinnern wird, der Exponent positiv ist. Der relative Einfluß der folgenden Glieder der Reihe (497) ist daher größer. Schließlich erreichen wir Werte der Temperatur, für die h einen so großen Wert hat, daß die Reihe (497) divergent wird. An diesem Punkte angelangt streben die Moleküle, unserer Überlegung entsprechend, dahin, Schwärme zu bilden, von denen jeder eine unendliche Zahl von Molekülen enthält, oder schließlich einen einzigen Schwarm, der alle Moleküle absorbiert. Sobald einmal dieser Zustand erreicht ist, verliert die Entwicklung ihre

¹⁾ Winkelmanns Handbuch d. Physik, Bd. 3 (Wärme), Artikel „Die kinetische Theorie der Gase“, S. 731.

²⁾ Neumann, Thermochemie, S. 177.

Anwendbarkeit, da die Annahme, daß die molekularen Schwärme klein sind, die wir in § 117 gemacht haben, nun außer Kraft tritt. Es ist jedoch leicht, eine physikalische Interpretation des nunmehr erreichten Zustandes zu geben: offenbar ist dies der Punkt, bei dem die Verflüssigung beginnt, und die Ansammlung von Molekülschwärmen ist ein gesättigter Dampf.

Als Reihe von Gliedern der A betrachtet, ist die Reihe (497) eine Potenzreihe mit steigenden Potenzen von A . Für einen gegebenen Wert, sagen wir h_0 , von h gibt es einen bestimmten Wert, sagen wir A_0 von A , so daß die Reihe für alle Werte von A kleiner als A_0 konvergent ist, und für alle Werte von A größer als A_0 divergent. Mit anderen Worten, bei einer gegebenen Temperatur gibt es eine bestimmte Dichte, bei der die Substanz sich verflüssigt. Dies ist offenbar die Dampfdichte, die dieser Temperatur entspricht. Es ist klar, daß, wenn h wächst, A abnimmt, und umgekehrt, so daß eine Erhöhung des Druckes von einer Erhöhung des Siedepunktes der Substanz begleitet ist.

Da A von ν abhängt, kann die Beziehung zwischen einander entsprechenden Werten h_0, A_0 die wir eben erhalten haben, in der Gestalt

$$(504) \quad f(\nu, T) = 0$$

ausgedrückt werden, die die Beziehung zwischen ν und T am Siedepunkt einer Flüssigkeit ausdrückt.

Der kritische Punkt.

262. Wir haben bereits bemerkt, daß ν_1 und ν für sehr kleine Werte von h identisch werden, so daß die Reihe (497) nicht divergent werden kann. Für sehr hohe Werte von T kann also Gleichung (501) keine einem physikalisch möglichen Zustand entsprechende Wurzel haben. Sei T_c der kleinste Wert von T , für den eine Wurzel der Gleichung (501) existiert, dann ist T_c eine Temperatur, oberhalb derer eine Verflüssigung unmöglich eintreten kann, wie groß auch die Dichte des Gases sein mag; mit anderen Worten, T_c ist die kritische Temperatur.

Die Algebra lehrt, daß es gemäß Gleichung (501) zwei zusammenfallende Werte von ν geben muß, die der kritischen Temperatur T_c entsprechen, was mit den bereits bekannten Tatsachen betreffend die Neigung der Isothermen im kritischen Punkte in Übereinstimmung ist.

Druck, Dichte und Temperatur.

263. Es ist daher klar, daß wir annehmen müssen, daß Gase oder Dämpfe bei einer Temperatur, die nur wenig höher ist, als der Siedepunkt bei dem betreffenden Druck nicht aus einzelnen Molekülen aufgebaut sind, sondern daß sie zum Teil aus einzelnen Molekülen und zum Teil aus Schwärmen von zwei, drei oder mehr Molekülen bestehen. Ist m die Masse eines einzelnen Moleküls und haben $\nu_1, \nu_2, \nu_3 \dots$ dieselbe Bedeutung wie früher, so ist die Dichte gegeben durch

$$\rho = m (\nu_1 + 2 \nu_2 + 3 \nu_3 + \dots).$$

Zur Berechnung des Druckes müssen wir jede Art von Schwärmen als eine eigene Gasart behandeln, die ihren eigenen Partialdruck ausübt. Wir erhalten demgemäß für den Druck, wie in § 145

$$p = \frac{1}{2h} (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots) = \frac{\rho R T}{m} \left(\frac{\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \dots}{\nu_1 + 2 \nu_2 + 3 \nu_3 + \dots} \right)$$

Aus einer Vergleichung dieser Gleichung mit Gleichung (305), wobei wir uns erinnern, daß $\nu_1, \nu_2 \dots$ Funktionen von T und ρ sind, geht hervor, daß weder das Böylsche noch das Charlessche noch das Avogradrosche Gesetz genau erfüllt sein werden.

264. Die beobachteten Abweichungen von den Gesetzen eines idealen Gases müssen offenbar zum Teil den Assoziationen zugeschrieben werden, wie wir es eben auseinandergesetzt haben, und zum Teil den Ursachen, die bereits im 6. Kapitel auseinandergesetzt wurden. Die beiden Ursachenreihen sind jedoch nicht gänzlich unabhängig, daher genügt es nicht, die Effekte gesondert zu betrachten und sie dann zu addieren. Der Stand der Frage läßt sich vielleicht am besten folgendermaßen kennzeichnen.

Der Effekt der Kohäsionskräfte ist zu kompliziert zusammengesetzt, als daß eine exakte mathematische Behandlung möglich wäre. Wir haben daher im 6. Kapitel und in dem vorliegenden Kapitel ihren Effekt mit Hilfe zweier besonderer vereinfachender Annahmen untersucht. Im 6. Kapitel haben wir, van der Waals folgend, das Gas als einen einzigen Molekülschwarm betrachtet,

der eine unendliche Zahl von Molekülen enthält und indem wir das ganze System der Kohäsionskräfte durch eine permanente mittlere Kraft ersetzen, vernachlässigten wir im wesentlichen den Effekt der Bildung irgendwelcher kleiner Schwärme im Innern des großen Schwarmes. Andererseits beschränkten wir uns im vorliegenden Kapitel bloß auf die Bildung kleiner Schwärme und ließen den großen Schwarm vollkommen außer acht. Als Konsequenz des Umstandes, daß die erstere Behandlungsweise es unterläßt die kleinen Schwärme in Rechnung zu ziehen, führte diese zu dem irrigen Ergebnis [Gleichung (436)], daß der innere Druck genau portional der Temperatur ist, während wir infolge des Umstandes, daß die vorliegende Behandlungsweise es unterläßt, die Schwarmbildung des Gases als Ganzes zu betrachten, in dem vorliegenden Kapitel zu der irrigen Schlußfolgerung geführt wurden, daß der innere Druck mit dem Oberflächendruck identisch sei. Die Lage kann also zusammenfassend so gekennzeichnet werden, daß die Behandlungsweise des 6. Kapitels bloß die Tendenz zur Massenschwarmbildung betrachtet, während die des vorliegenden Kapitels bloß die Tendenz zur Molekülschwarmbildung betrachtet.

Solange die Abweichungen von dem Verhalten eines idealen Gases klein sind, können die beiden Tendenzen getrennt untersucht und die Gesamtabweichung als die Summe der zwei Abweichungen, berechnet werden, die durch diese Tendenzen einzeln bewirkt werden. Wenn wir uns andererseits dem kritischen Punkte nähern, vermengen sich die Phänomene der Massen- und der Molekülschwarmbildung miteinander und werden schließlich im kritischen Punkte identisch. Die beiden Effekte sind nicht länger additiv, da jeder mit dem Gesamteffekt identisch geworden ist.

Wir müssen uns vor Augen halten, daß wir nur dadurch eine exakte mathematische Behandlung eines jeden dieser Effekte ermöglichen konnten, daß wir die Annahme machten, daß der Effekt selbst klein sei. Mit anderen Worten, soweit unsere Resultate anwendbar bleiben, sind die Effekte additiv. Wir bemerken, daß die Abweichung von den idealen Gasgesetzen, die wir im 6. Kapitel besprochen haben, proportional mit $1/T$ und $1/T^2$ abnehmen, während die in dem vorstehenden Kapitel besprochenen sehr viel rascher abnehmen, wenn die Temperatur steigt.

Kalorimetrie.

265. Es ist einleuchtend, daß die abgeleiteten Formeln für die spezifischen Wärmen durch die Möglichkeit der molekularen Assoziation stark beeinflusst werden können. Denn bei Erhöhung der Temperatur des Gases leistet man Arbeit nicht nur um die Energie der verschiedenen Moleküle zu erhöhen, sondern auch um eine Anzahl von Molekülen aus ihrem gegenseitigen Anziehungsbereich zu entfernen. Diese letztere Arbeit bedingt einen Beitrag zu den Werten von C_p und C_v , den wir in den vorhergehenden Entwicklungen der § 237 bis 241 nicht beachtet haben. Wir sollten daher erwarten, daß die Werte von C_p und C_v die aus unseren früheren Formeln erhaltenen Werte innerhalb des Gebietes von Druck und Temperatur, in dem molekulare Assoziation ins Spiel kommt, übertreffen. Die spezifischen Wärmen von Stickstoffperoxyd zum Beispiel sind von Berthelot und Ogier¹⁾ untersucht worden, die die folgenden Werte für C_p angeben:

Von 27° bis	67°	$C_p =$	1,62
" 27	" 100		1,46
" 27	" 150		1,115
" 27	" 200		0,85
" 27	" 300		0,64

Die Erhöhung der Werte von C_p bei den niederen Temperaturen kann vernünftigermaßen der Arbeit zur Trennung der N_2O_4 -Moleküle in Paare von NO_2 -Molekülen zugeschrieben werden.

Als eine weitere Illustration mit einem etwas abweichenden Charakter können wir den Fall des Dampfes betrachten. Feuchter Dampf ist ein solcher, in dem große Molekularschwärme vorkommen, trockener Dampf ist ein solcher, in dem die Moleküle alle einzeln sind und unsere Größe q mißt das, was die Techniker die Trockenheit des feuchten Dampfes nennen. Für die Werte von γ für feuchten (gesättigten) Dampf geben Rankine und Zeuner die Werte 1,0625 bzw. 1,0646 an. Für trocknen Dampf („Dampfgas“) beträgt der beobachtete Wert 1,30. Würden wir die Formel

$$\gamma = 1 + \frac{2}{n + 3}$$

¹⁾ Bull. Soc. Chem. [2] **37**, 434 (1882); Compt. Rend. **92**, 916 (1882); Ann. d. Chim. et Phys. [5] **30**, 382 (1883); Recueil de Constantes Physiques, S. 108.

für die Berechnung von n benutzen, so würden wir zu der Schlußfolgerung kommen, daß $n + 3$ für feuchten Dampf den Wert 32 und für trocknen Dampf den Wert 6,6 hätte.

Der große Wert von n in dem ersteren Falle entspricht der Existenz großer Molekülschwärme, die so groß sind, daß jeder 32 Freiheitsgrade besitzt.

Dissoziation.

266. Was die mathematische Entwicklung betrifft, hindert uns nichts, die vorhergehende Behandlungsweise auf die Dissoziation anzuwenden. Die früheren Moleküle müssen nun durch Atome und die die früheren Molekülschwärme durch Einzelmoleküle ersetzt werden.

Wir wollen ein Gas betrachten, in dem jedes vollständige Molekül aus zwei Atomen vom Typus α bzw. β zusammengesetzt sei. Wie in den Gleichungen (491) lauten die Verteilungsgesetze der dissoziierten Atome und der vollständigen Moleküle

$$\begin{aligned}\tau_\alpha &= A e^{-2hE_\alpha} \\ \tau_\beta &= B e^{-2hE_\beta} \\ \tau_{\alpha\beta} &= AB e^{-2h(E_\alpha + E_\beta + \Psi)},\end{aligned}$$

wo Ψ die potentielle Energie der beiden Atome darstellt, die das Molekül bilden. Die Entwicklung wird vereinfacht und die Theorie hinreichend illustriert werden, wenn wir die Atome als punktförmige Kraftzentren mit den Massen m_1 und m_2 auffassen. Wir erhalten so als Verteilungsgesetz der dissoziierten Atome

$$(505) \quad \begin{aligned} &A e^{-hm_1c^2} du dv dw \\ &A e^{-hm_2c^2} du dv dw \end{aligned}$$

und als Verteilungsgesetz der vollständigen Moleküle

$$(506) \quad AB e^{-h(m_1+m_2)c^2} du dv dw e^{-h \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} v^2 - 2h\Psi} d\alpha d\beta d\gamma 4\pi r^2 dr$$

ein Gesetz, zu dem wir in derselben Weise gelangen, wie zu dem Gesetz (494) mit dem Unterschied, daß als Transformationschema für die Geschwindigkeiten genommen werden muß

$$\mathbf{u} = \frac{m_1 u + m_2 u'}{m_1 + m_2} \quad \alpha = u' - u, \quad \text{usw.},$$

was eine Verallgemeinerung der vorher gebrauchten Transformationen (vgl. § 338) darstellt.

267. Obgleich die mathematische Entwicklung der auf Assoziation bezüglichen ähnlich ist, besteht ein bedeutender Unterschied in den physikalischen Bedingungen. Das Verteilungsgesetz (506) ist auf solche Werte der Veränderlichen beschränkt, daß

$$\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} V^2 + 2 \Psi$$

negativ ist; sobald diese Größe positiv wird, zerfallen die Moleküle in ihre Atombestandteile. Nun ist im Falle der Molekularassoziation die Anziehungskraft zwischen vollständigen Molekülen nicht groß, so daß Ψ eine kleine negative Größe ist, und daher der Bereich der Werte für V entsprechend klein. Im Falle der chemischen Dissoziation ist Ψ eine große negative Größe, und der Bereich für V ist praktisch unbegrenzt.

In der Theorie des § 260 sollte also die erste der beiden Auswertungen von $\Psi(T)$, nämlich die, welche annimmt, daß Ψ sehr groß sei, im allgemeinen auf Probleme wahrer Dissoziation angewendet werden, die zweite auf Probleme der Assoziation.

Eine Abschätzung des Wertes von Ψ erhält man, wenn man die Wärmemenge betrachtet, die entsteht, wenn eine chemische Verbindung vor sich geht. Wenn sich zum Beispiel zwei Gramm Wasserstoff mit 16 Gramm Sauerstoff zu 18 Gramm Wasser vereinigen, so ist gemäß der Thomsonschen Bestimmung die dabei entwickelte Wärmemenge gleich 68 376 Einheiten, — die ausreicht um die Temperatur der ganzen Wassermenge um 3600° C zu erhöhen. Der Wert von V , der notwendig ist, damit Dissoziation eintrete, ist daher vergleichbar mit dem Mittelwert von V bei 3600° C, und diese hohen Werte von V werden in einem Gase bei normaler Temperatur sehr selten sein. Die Ausschließung der hohen Werte von V aus der Verteilung (506) wird daher sowohl auf das Verteilungsgesetz, als auch auf die durch innere Freiheitsgrade dargestellte Energie nur wenig Einfluß haben, und wir können ohne ernstlichen Fehler das Verteilungsgesetz für alle Werte von V als richtig ansehen.

In einem solchen Falle kann man also das Molekül genau so, wie ein gewöhnliches zweiatomiges Molekül behandeln, das man als undissoziierbar ansieht, das jedoch sechs Freiheitsgrade besitzt, drei Freiheitsgrade der Translation, die durch die Differentiale $du dv dw$ dargestellt werden, und drei innere Freiheitsgrade, die durch die Differentiale $d\alpha d\beta d\gamma$ dargestellt werden.

Da sechs Freiheitsgrade vorhanden sind, wird der Wert von γ , selbst wenn wir die potentielle Energie vernachlässigen, nur $1\frac{1}{3}$ betragen und wird noch kleiner sein, wenn man die potentielle Energie in Rechnung zieht. Wir haben jedoch gesehen, daß für zweiatomige Moleküle γ sehr nahe gleich $1\frac{2}{5}$ ist und dies zeigt, daß man das gewöhnliche zweiatomige Molekül nicht so behandeln darf, als ob es aus zwei Atomen bestände, die in der Weise, wie wir es uns vorgestellt hatten, Bahnen beschreiben.

Wir werden hier zu den Schwierigkeiten zurückgeführt, auf die wir bereits in § 250 im Zusammenhang mit den spezifischen Wärmen der Gase gestoßen sind. Die Lösung dieser Schwierigkeiten wird zwar nicht durch die alte klassische Dynamik, jedoch durch die neue Quantendynamik geliefert. Wir verlassen demnach die Frage in diesem Stadium, um im 17. Kap., welches sich speziell mit der Quantendynamik beschäftigt, wieder zu ihr zurückzukehren.

8. Kapitel.

Erscheinungen in einem nicht im stationären Zustand befindlichen Gase.

268. In dem 6. und 7. Kapitel besprachen wir die physikalischen Eigenschaften eines Gases, in dem die Molekularbewegung in jedem Punkte in bezug auf jede Richtung im Raume symmetrisch war. Wir wollen uns nun mit einer weit komplizierteren Klasse von Erscheinungen beschäftigen, für welche diese Eigenschaft nicht mehr zutrifft. Betrachten wir den Ausdruck, den wir für das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz in irgend einem Punkte eines Gases im Normalzustand erhalten hatten, nämlich

$$(507) \quad \nu f = \nu \left(\frac{\hbar m}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\hbar m [(u-u_0)^2 + (v-v_0)^2 + (w-w_0)^2 + 2\chi]},$$

so bemerken wir, daß es da fünf unabhängige Konstanten u_0, v_0, w_0, \hbar und ν gibt. Die Konstanz von u_0, v_0, w_0 bedeutet, daß die Massenbewegung des Gases innerhalb des Gases überall gleich ist: variiert diese Massenbewegung von Punkt zu Punkt in dem Gase, so bewegen sich die Gasschichten relativ zueinander und wir

stehen vor dem Problem, die Viskosität des Gases zu bestimmen. Ähnlich bedeutet die Konstanz von h die Gleichheit der Temperatur innerhalb des Gases: ändert sich diese von Punkt zu Punkt, so haben wir das Problem der Wärmeleitung vor uns. Schließlich bedeutet die Konstanz von ν das Massengleichgewicht des Gases: existiert dieses Gleichgewicht nicht, so liegt das Diffusionsproblem vor. Diese drei Probleme der Viskosität, der Wärmeleitung und der Diffusion haben wir nun zu behandeln.

Die Untersuchung würde viel leichter sein, als sie sich tatsächlich erweist, wenn man annehmen könnte, daß der Ausdruck (507) das Geschwindigkeitsgesetz in jedem Punkte darstellte, bloß mit dem Unterschied, daß u_0, v_0, w_0, h und ν von Punkt zu Punkt sich ändern. Unglücklicherweise wird die Entwicklung des Folgenden zeigen, daß diese Annahme unberechtigt ist.

Die Boltzmannsche Gleichung.

269. Wie in § 209 möge die Zahl der Moleküle, deren Zentren in irgend einem Zeitpunkt innerhalb eines Volumenelementes $dx dy dz$ liegen, während die Geschwindigkeitskomponenten innerhalb eines Gebietes $du dv dw$ liegen, mit

$$(508) \quad \nu f(u, v, w, x, y, z, t) du dv dw dx dy dz dt$$

bezeichnet werden.

Ist das Verteilungsgesetz f in einem Zeitpunkt t_i bekannt, so wird es offenbar möglich sein, der Bewegung jeder Molekülgruppe zu folgen, und so das Verteilungsgesetz im nächsten Moment $t + dt$ zu erhalten, und ähnlich in jedem folgenden Augenblick. Das Verteilungsgesetz (408) ist also für alle Zeiten bestimmt, wenn sein Wert in irgend einem Zeitpunkt gegeben ist.

Daraus folgt, daß die oben definierte Funktion νf eine charakteristische Gleichung von einer solchen Gestalt erfüllen muß, daß dadurch $\frac{d}{dt}(\nu f)$ in Abhängigkeit von νf gegeben ist. Und für den stationären Zustand muß νf eine Gleichung befriedigen, die man aus den früheren ableitet, indem man $\frac{d}{dt}(\nu f)$ gleich Null macht. Wir sind daher bei einem Problem der stationären Bewegung nicht berechtigt, die Werte von νf so zu wählen, daß sie die physikalischen Bedingungen in der einfachsten Weise er-

füllen: die einzigen angemessenen Werte für νf sind jene, welche die charakteristische Gleichung erfüllen. Wir gehen daran, die Gestalt dieser Gleichung zu erforschen, indem wir einer von Boltzmann¹⁾ angegebenen Methode folgen.

270. Nehmen wir an, daß sich die Moleküle in einem permanenten Kraftfeld bewegen, so daß auf ein Molekül im Punkte x, y, z die Kraft (X, Y, Z) pro Masseneinheit wirkt. Die Bewegungsgleichungen eines Moleküls, das nicht gerade zusammenstößt, lautet daher

$$(509) \quad \frac{du}{dt} = X, \quad \frac{dv}{dt} = Y, \quad \frac{dw}{dt} = Z.$$

Die Anzahl Moleküle, deren Geschwindigkeitskomponenten u, v, w sich in irgend einem Zeitpunkt t innerhalb des kleinen Bereiches $du dv dw$ und deren Koordinaten sich innerhalb des kleinen Gebietes $dx dy dz$ befinden, ist durch die Formel (508) gegeben.

Diese Moleküle mögen ihre natürliche Bewegung eine Zeit dt hindurch ausführen. Am Ende dieses Intervalls werden sich die Komponenten u, v, w der Geschwindigkeit eines jeden Moleküls, wenn in der Zwischenzeit keine Zusammenstöße stattgefunden haben, um $X dt$ bzw. $Y dt, Z dt$ vermehrt haben, während sich die Koordinaten x, y, z um die Beträge $u dt$ bzw. $v dt, w dt$ vermehrt haben werden. Nach einem Intervall dt werden sich also die Geschwindigkeiten der ursprünglichen Moleküle in dem kleinen Gebiet $du dv dw$ befinden, das die Werte $u + X dt, v + Y dt, w + Z dt$ umgibt, und die Koordinaten in dem kleinen Gebiet $dx dy dz$, das den Punkt $x + u dt, y + v dt, z + w dt$ umgibt. Verfolgen wir ferner die Bewegung rückwärts, so wird es klar, daß die Moleküle, die wir betrachten, die einzigen sind, die im Augenblick $t + dt$ Werte von x, y, z, u, v, w haben können, die innerhalb dieses Gebietes liegen.

Die Zahl der Moleküle, deren Werte x, y, z, u, v, w zur Zeit $t + dt$ innerhalb dieses Bereiches liegen, ist jedoch

$$(510) \quad \int \nu f(u + X dt, v + Y dt, w + Z dt, x + u dt, y + v dt, z + w dt) du dv dw dx dy dz.$$

¹⁾ Vorlesungen über Gastheorie I, 2. und 3. Kap.

Findet daher kein Zusammenstoß statt, so muß dieser Ausdruck genau gleich sein dem Ausdruck (508).

Entwickeln wir den Ausdruck (510), bis zur ersten Potenz in dt und setzen wir ihn gleich dem Ausdruck (508), so erhalten wir die Beziehung

$$(511) \quad \frac{\partial}{\partial t}(vf) = - \left[X \frac{\partial}{\partial u} + Y \frac{\partial}{\partial v} + Z \frac{\partial}{\partial w} + u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y} + z \frac{\partial}{\partial w} \right] (vf),$$

die ausdrückt, wie sich vf infolge der Bewegung der Moleküle und der auf sie wirkenden Kräfte verändert.

Erfolgen Zusammenstöße, so bewirken diese eine zusätzliche Änderung von vf , die wie in § 21 ausgewertet werden kann [vgl. Gleichung (12)]. Wir haben dort gefunden, daß, wenn die Moleküle elastische Kugeln vom Durchmesser σ sind, diese Änderung durch die Gleichung

$$(512) \quad \frac{\partial}{\partial t}(vf) = \iiint \iiint v^2 (\bar{f}\bar{f}' - ff') v \sigma^2 \cos \Theta \, du' dv' dw' d\omega$$

ausgedrückt wird.

In dem allgemeineren Falle, in dem angenommen wird, daß die Moleküle eine beliebige Struktur haben, möge der Beitrag zu $\frac{\partial}{\partial t}(vf)$, der durch die Zusammenstöße bewirkt wird, bezeichnet werden mit

$$\left[\frac{\partial}{\partial t}(vf) \right]_{\text{Zus.}}$$

Kombinieren wir diese zwei Ursachen der Änderung von (vf) , so gelangen wir zu der allgemeinen Gleichung

$$(513) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(vf) = & - \left[X \frac{\partial}{\partial u} + Y \frac{\partial}{\partial v} + Z \frac{\partial}{\partial w} + u \frac{\partial}{\partial x} \right. \\ & \left. + v \frac{\partial}{\partial y} + w \frac{\partial}{\partial z} \right] (vf) + \left[\frac{\partial}{\partial t}(vf) \right]_{\text{Zus.}} \end{aligned} \right.$$

Diese Gleichung muß unter allen Umständen von vf erfüllt werden. Befindet sich das Gas in einem stationären Zustand, so muß offenbar das Glied auf der rechten Seite verschwinden.

271. Ehe es nicht gelingt, den Term $\left[\frac{\partial}{\partial t}(vf) \right]_{\text{Zus.}}$ zu berechnen, kann man in der Entwicklung oder Lösung dieser Gleichung nicht fortfahren. Leider läßt sich dies nur sehr unvollkommen ausführen.

Wir wollen überlegen, welche Gestalt das Problem annimmt, wenn die Moleküle als punktförmige Kraftzentren angesehen werden, die einander anziehen oder abstoßen mit einer Kraft, die bloß von ihrer gegenseitigen Distanz abhängt.

Wir heften unsere Aufmerksamkeit auf einen Zusammenstoß zwischen zwei Molekülen, wobei die Geschwindigkeiten vor dem Zusammenstoß gleich u, v, w und u', v', w' sind. Die Relativgeschwindigkeit vor dem Zusammenstoß sei V , nämlich

$$(514) \quad V^2 = (u' - u)^2 + (v' - v)^2 + (w' - w)^2.$$

In Fig. 14 stelle O den Mittelpunkt des ersten Moleküls vor, der sich in irgend einer Richtung QO mit einer Geschwindigkeit u, v, w bewege, und es sei MNP der vom zweiten Molekül relativ zu O zurückgelegte Weg, vor dem Beginn der Begegnung, die Relativgeschwindigkeit vor der Begegnung sei V . Kommt das zweite Molekül in eine solche Entfernung von O , daß die Wirkung zwischen den zwei Molekülen merklich wird, so wird es von seiner ursprünglichen geradlinigen Bahn MNP abgelenkt werden, und wird eine gekrümmte Bahn MNS beschreiben, welche selbstverständlich in der Ebene $MNP O$ liegt.

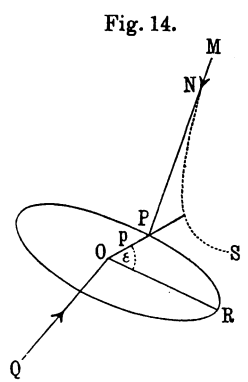


Fig. 14.

ROP sei eine Ebene durch O senkrecht zu MN , und MN treffe diese Ebene in einem Punkte P . Die Polarkoordinaten von P in der Ebene ROP seien p, ϵ , wobei der Punkt O als Ursprung angenommen ist, so daß $OP = p$ und irgend eine Gerade RO sei als Anfangsgerade angenommen. Offenbar ist p der senkrechte Abstand des ersten Moleküls O von MN , der relativen Bahn des zweiten Moleküls vor der Begegnung.

Wir wollen untersuchen, wie groß die Häufigkeit von Zusammenstößen ist, so daß das zweite Molekül eine Geschwindigkeit u', v', w' hat, deren Komponenten innerhalb eines kleinen bestimmten Bereiches du', dv', dw' liegen und daß seine Bahn vor der Begegnung so beschaffen ist, daß p, ϵ innerhalb des kleinen Bereiches $dp, d\epsilon$ liegen. Für alle diese Zusammenstöße muß die Gerade MP die Ebene ROP in dem kleinen Flächenelement $p dp d\epsilon$ treffen. Die Anzahl solcher Zusammenstöße, die in einem

Intervall dt zu erwarten sind, wird daher gleich der Zahl der Moleküle sein, die in einem gewissen Augenblick in einem kleinen Volumenelement $p dp d\varepsilon V dt$ liegen und deren Geschwindigkeiten in dem bestimmten Bereich du', dv', dw' enthalten sind. Diese Zahl ist gleich

$$(515) \quad v f(u' v' w') du' dv' dw' p dp d\varepsilon V dt.$$

Die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit, deren Geschwindigkeiten zwischen u und $u + du$, v und $v + dv$, w und $w + dw$ liegen, ist

$$v f(u, v, w) du dv dw,$$

so daß die Gesamtzahl der Zusammenstöße von der Art, die wir jetzt betrachten, pro Volumeneinheit gleich ist

$$(516) \quad v^2 f(u, v, w) f(u', v', w') du dv dw du' dv' dw' p dp d\varepsilon V dt.$$

Die Klasse von Zusammenstößen, die wir nun betrachten, ist ähnlich der, die wir in § 17 Klasse α nannten, und der Ausdruck (516) ist offenbar eine Verallgemeinerung unseres früheren Ausdruckes (4).

Die Beweisführung kann ebenso wie in § 17 weitergeführt werden, wenn man den Ausdruck (516) an Stelle von (4) setzt. Die Formel (9) ist nach wie vor richtig, da sie nun eine Konsequenz des allgemeinen Liouvilleschen Satzes ist (§ 85), und wir erhalten, ebenso wie in Formel (11),

$$(517) \quad \left[\frac{\partial}{\partial t} (v f) \right]_{\text{Zus.}} = \iiint \iiint v^2 (\bar{f} f' - f f') V du' dv' dw' p dp d\varepsilon.$$

Dies ist also die gewünschte Verallgemeinerung der Gleichung (512). Sie reduziert sich einleuchtender Weise für elastische Kugeln auf diese letztere Gleichung, da der Faktor $\sigma^2 \cos \Theta d\omega$ der Gleichung (512) genau gleich dem Faktor $p dp d\varepsilon$ der Gleichung (517) ist.

272. Setzen wir diesen Wert in die Gleichung (513) ein, so erhalten wir als charakterische Gleichung, die von f erfüllt werden muß,

$$(518) \quad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial t} (v f) = - \left[X \frac{\partial}{\partial u} + Y \frac{\partial}{\partial v} + Z \frac{\partial}{\partial w} + u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y} + w \frac{\partial}{\partial z} \right] (v f) \\ \quad + \iiint \iiint v^2 (\bar{f} f' - f f') V du' dv' dw' p dp d\varepsilon. \end{cases}$$

Für ein Gemisch aus Gasen, in dem die verschiedenen Molekülarten durch die Indizes 1, 2, ... unterschieden sind, erhalten wir auf ähnlichem Wege eine Reihe von Gleichungen von der Gestalt

$$(519) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(v_1 f_1) &= - \left[X \frac{\partial}{\partial u} + Y \frac{\partial}{\partial v} + Z \frac{\partial}{\partial w} + u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y} + w \frac{\partial}{\partial z} \right] (v_1 f_1) \\ &+ \sum \iiint \iiint v_1 v_2 (\overline{f_1 f_2}' - f_1 f_2) V d u' d v' d w' p d p d \varepsilon. \end{aligned} \right.$$

273. Es ist ohne weiteres klar, daß, wenn wir

$$(520) \quad f = A e^{-hm[(u-u_0)^2 + (v-v_0)^2 + (w-w_0)^2]}$$

setzen, die rechte Seite von Gleichung (518) und (519) verschwindet, und so eine Lösung herauskommt für den Fall, daß $X = Y = Z = 0$ und $v f$ unabhängig von x, y, z ist. Das ist die bereits in § 25 gefundene Lösung.

Setzen wir

$$(521) \quad f = A e^{-hm(c^2 + 2\chi)}$$

in die Gleichung (518) ein, so erhalten wir

$$(522) \quad Xu + Yv + Zw + u \frac{\partial \chi}{\partial x} + v \frac{\partial \chi}{\partial y} + w \frac{\partial \chi}{\partial z} = 0,$$

was erfüllt ist, wenn wir setzen

$$X = -\frac{\partial \chi}{\partial x}, \quad Y = -\frac{\partial \chi}{\partial y}, \quad Z = -\frac{\partial \chi}{\partial z}.$$

(521) ist also eine Lösung, wenn χ das Potential der auf das Molekül wirkenden Kräfte ist, ein Resultat, das wir bereits in § 110 erhalten haben.

274. Variieren jedoch u_0, v_0, w_0, h und v von Punkt zu Punkt, so liefern die Formeln (520) und (521) keine Lösung, denn wenn wir sie in Gleichung (518) einsetzen, so finden wir, daß zwar die rechte Seite verschwindet, aber die linke nicht.

Um eine diesem Falle angemessene Lösung zu erhalten, setzen wir

$$(523) \quad f = f_0 [1 + \Phi(x, y, z, u, v, w)],$$

wo Φ eine von erster Ordnung kleine Größe ist, und

$$(524) \quad f_0 = A e^{-hm[(u-u_0)^2 + (v-v_0)^2 + (w-w_0)^2]}.$$

Da $f = f_0$ eine Lösung ist, wenn u_0, v_0, w_0, h und v nicht von Punkt zu Punkt variieren, so folgt mit Notwendigkeit, daß Gleichung (523) eine Lösung liefern muß, wenn diese Größen sich wie kleine Größen erster Ordnung verändern.

275. Der Integrand von Gleichung (519) enthält ein Glied, dessen Wert gemäß Gleichung (523) gleich ist

$$(525) \quad \nu_1 \nu_2 f_1 f'_2 = \nu_1 \nu_2 f_{01} f'_{02} (1 + \Phi_1 + \Phi'_2).$$

Hier bedeutet f_{01} den Wert von f_0 für ein Molekül der ersten Art usw., und das Produkt $\Phi_1 \Phi'_2$ ist vernachlässigt, da es von zweiter Ordnung klein ist. Ähnlich ist

$$(526) \quad \nu_1 \nu_2 \bar{f}_1 \bar{f}'_2 = \nu_1 \nu_2 \bar{f}_{01} \bar{f}'_{02} (1 + \bar{\Phi}_1 + \bar{\Phi}'_2)$$

und aus der Erhaltung der Energie und des Impulses bei einer Begegnung folgt

$$(527) \quad \bar{f}_{01} \bar{f}'_{02} = f_{01} f'_{02},$$

so daß

$$\nu_1 \nu_2 (\bar{f}_1 \bar{f}'_2 - f_1 f'_2) = \nu_1 \nu_2 f_{01} f'_{02} (\bar{\Phi}_1 + \bar{\Phi}'_2 - \Phi_1 - \Phi'_2).$$

Beim Einsetzen der Lösung (523) in die Gleichung (519) kann f durch f_0 überall mit Ausnahme der Integrale ersetzt werden; würden wir nämlich Glieder mit Φ in den übrigen Teilen der Gleichung zurückbehalten, so würden wir darin Glieder einschließen, die von der zweiten Ordnung klein sind. Gleichung (519) reduziert sich demgemäß auf

$$(528) \quad \left\{ \begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial t} + X \frac{\partial}{\partial u} + Y \frac{\partial}{\partial v} + Z \frac{\partial}{\partial w} + u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y} + w \frac{\partial}{\partial z} \right) (\nu_1 f_{01}) \\ & = \nu_1 f_{01} \sum \iiint \iiint \nu_2 f'_{02} (\bar{\Phi}_1 + \bar{\Phi}'_2 - \Phi_1 - \Phi'_2) V du' dv' dw' p dp d\varepsilon, \end{aligned} \right.$$

eine Gleichung, in der jedes Glied von der ersten Ordnung klein ist.

Dividieren wir durch $\nu_1 f_{01}$ und ersetzen f_{01} durch seinen Wert aus Gleichung (524), so wird aus dieser Gleichung

$$(529) \quad \left\{ \begin{aligned} & \left(\frac{\partial}{\partial t} + X \frac{\partial}{\partial u} + Y \frac{\partial}{\partial v} + Z \frac{\partial}{\partial w} + u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y} + w \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ & \quad \times \{ \log \nu A - hm [(u - u_0)^2 + (v - v_0)^2 + (w - w_0)^2] \} \\ & = \sum \iiint \iiint \nu_2 f'_{02} (\bar{\Phi}_1 + \bar{\Phi}'_2 - \Phi_1 - \Phi'_2) V du' dv' dw' p dp d\varepsilon. \end{aligned} \right.$$

276. In der vorgeschlagenen Lösung (523) steckt noch eine gewisse Unbestimmtheit, da die Änderungen in u_0 , v_0 , w_0 , oder in νA oder h von Änderungen in Φ nicht getrennt sind; es können daher Änderungen in f_0 von solchen in Φ kompensiert werden,

oder umgekehrt. Das Gesamtmoment parallel zur x -Achse pro Volumeneinheit des Gases ist z. B.

$$(530) \quad \left\{ \begin{aligned} & \iiint m u v f d u d v d w \\ &= \iiint m u v f_0 d u d v d w + \iiint m u v f_0 \Phi d u d v d w \\ &= m v u_0 + \iiint m u v f_0 \Phi d u d v d w \end{aligned} \right.$$

und ein Zuwachs hiervon kann ebensogut durch einen Zuwachs von u_0 als durch eine Änderung von Φ dargestellt werden.

Wir können die Lösung (523) vollständig eindeutig machen, wenn wir übereinkommen, daß u_0, v_0, w_0, h und vA in der allgemeinen Lösung (523) die gleiche physikalische Bedeutung besitzen sollen, wie in der Lösung für den stationären Zustand. Gemäß dieser Vereinbarung müssen die Komponenten der Geschwindigkeit der Massenbewegung gleich sein u_0, v_0, w_0 . Das Moment parallel zur x -Achse muß also gleich sein $m v u_0$, und daher gilt gemäß Gleichung (530)

$$(531) \quad \iiint v f_0 u \Phi d u d v d w = 0$$

zusammen mit zwei ähnlichen Gleichungen in v und w .

Ähnlich können wir übereinkommen, daß

$$(532) \quad A = \left(\frac{h m}{\pi} \right)^{3/2}$$

sein muß, und wir finden, daß die Bedingung dafür lautet

$$(533) \quad \iiint v f_0 \Phi d u d v d w = 0.$$

Schließlich vereinbaren wir

$$(534) \quad c^2 = \frac{\dot{3}}{2 h m}$$

zu machen, so wie in Gleichung (45) für den stationären Zustand, wo c^2 der Mittelwert von c^2 für alle Moleküle in irgend einem kleinen Volumenelement ist; die Bedingung dafür lautet

$$(535) \quad \iiint v f_0 (u^2 + v^2 + w^2) \Phi d u d v d w = 0.$$

277. Wird Φ in dieser Weise eingeschränkt, so lautet die Kontinuitätsgleichung für das Gas, wenn wir kleine Größen von der zweiten Ordnung vernachlässigen [vgl. Gleichung (409)],

$$(536) \quad \frac{\partial}{\partial t} \log v = - \left(\frac{\partial u_0}{\partial x} + \frac{\partial v_0}{\partial y} + \frac{\partial w_0}{\partial z} \right).$$

Benutzen wir die Werte von $\log \nu$ und $\log A$, die durch die Gleichungen (536) und (532) geliefert werden, und vereinfachen wir durch Vernachlässigung gewisser Glieder, die von der zweiten Ordnung klein sind, so reduziert sich Gleichung (529) auf

$$(537) \left\{ \begin{aligned} & \left((1 + \frac{2}{3} h m c^2) \frac{\partial}{\partial t} \log \nu + \frac{\partial}{\partial t} \{ \frac{3}{2} \log h - h m [(u - u_0)^2 \right. \\ & \quad \left. + (v - v_0)^2 + (w - w_0)^2] \} \right. \\ & - 2 h m (u X + v Y + w Z) + \left(u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y} + w \frac{\partial}{\partial z} \right) \log \nu \\ & \quad - \left(m c^2 - \frac{3}{2} h \right) \left(u \frac{\partial h}{\partial x} + v \frac{\partial h}{\partial y} + w \frac{\partial h}{\partial z} \right) \\ & - 2 h m \left[(u^2 - \frac{1}{3} c^2) \frac{\partial u_0}{\partial x} + (v^2 - \frac{1}{3} c^2) \frac{\partial v_0}{\partial y} \right. \\ & \quad \left. + (w^2 - \frac{1}{3} c^2) \frac{\partial w_0}{\partial z} + u v \left(\frac{\partial v_0}{\partial x} + \frac{\partial u_0}{\partial y} \right) + \dots \right] \\ & = \sum \iiint \iiint \nu_2 f_{02} (\bar{\Phi}_1 + \bar{\Phi}_2 - \Phi_1 - \Phi_2) V d u' d v' d w' p d p d \varepsilon. \end{aligned} \right.$$

278. Wir bemerken, daß diese Gleichung nur dann genau ist, wenn Φ fünf Relationen, die durch die Gleichungen (531), (533) und (535) ausgedrückt werden, befriedigt. Die Lösungen in Φ werden jedoch additiv sein, da die Gleichungen linear sind; fünf Lösungen, die zu keiner Seite einen Beitrag liefern, sind

$$(538) \quad \Phi = 1, m u, m v, m w, m c^2,$$

so daß zu jeder Lösung für Φ , die die Gleichung (537) befriedigt, ein Glied von der Form

$$(539) \quad \Phi = B + C m u + D m v + E m w + F m c^2$$

hinzugegeben werden kann und die Konstanten B, C, D, E, F können so gewählt werden, daß die fünf notwendigen Bedingungen erfüllt sind.

Das Kraftgesetz μr^{-s} .

279. Ein weiterer Fortschritt kann mit der Gleichung (537) nur erzielt werden, wenn man bestimmte Gesetze für die Wechselwirkung zwischen den Molekülen beim Stoße zugrunde legt. Wir werden daher annehmen, daß die Moleküle Zentren von Abstoßungskräften gemäß dem Gesetz μr^{-s} sind¹⁾.

¹⁾ Die Methode der § 279 bis 284 stammt von Maxwell, Collected Works 2, 36.

Wenn zwei Moleküle mit den Massen m_1, m_2 in einer Distanz r voneinander eine Abstoßungskraft

$$(540) \quad m_1 m_2 \frac{K}{r^s}$$

ausüben, dann beträgt ihr Potential Ω in dieser Entfernung

$$(541) \quad \Omega = \int_{\infty}^r m_1 m_2 \frac{K}{r^s} dr = m_1 m_2 \frac{K}{(s-1)r^{s-1}}.$$

Wir wollen die Koordinaten der beiden Moleküle mit x_1, y_1, z_1 und x_2, y_2, z_2 bezeichnen. Auf sie sollen ihre gegenseitige Abstoßungskraft und auch noch eine Kraft mit den Komponenten X, Y, Z pro Masseneinheit wirken, von der wir annehmen wollen, daß sie innerhalb von Strecken, die mit der Entfernung r zwischen den zwei Molekülen während einer Begegnung vergleichbar sind, nicht variieren.

Die Bewegungsgleichungen der beiden Moleküle lauten

$$(542) \quad m_1 \ddot{x}_1 = \frac{\partial \Omega}{\partial x_1} + m_1 X \quad \text{usw.},$$

$$(543) \quad m_2 \ddot{x}_2 = \frac{\partial \Omega}{\partial x_2} + m_2 X \quad \text{usw.},$$

woraus wir erhalten

$$(544) \quad m_1 m_2 (\ddot{x}_1 - \ddot{x}_2) = m_2 \frac{\partial \Omega}{\partial x_1} - m_1 \frac{\partial \Omega}{\partial x_2}$$

und zwei ähnliche Gleichungen.

Es seien x, y, z die Koordinaten des ersten Moleküls relativ zu dem zweiten, so daß $x = x_1 - x_2$ usw. Dann ist Ω eine Funktion von x, y, z und Gleichung (544) reduziert sich auf

$$(545) \quad m_1 m_2 \ddot{x} = (m_1 + m_2) \frac{\partial \Omega}{\partial x}.$$

Die Bewegung des ersten Moleküls in bezug auf das zweite ist also die eines Partikels von der Masseneinheit um ein fixes Kraftzentrum, wobei die potentielle Energie in der Entfernung r gleich ist

$$(546) \quad \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \Omega = \frac{(m_1 + m_2) K}{(s-1)r^{s-1}}.$$

280. Um diese Bahn zu finden, führen wir an Stelle der Koordinaten x, y, z Polarkoordinaten r, θ in der Ebene der Bahn ein.

Wir haben die beiden bekannten Integrale des Impulses und der Energie

$$(547) \quad r^2 \dot{\Theta} = h,$$

$$(548) \quad \frac{1}{2} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\Theta}^2) = C - \frac{(m_1 + m_2) K}{(s-1) r^{s-1}}.$$

Eliminieren wir die Zeit, so lautet die Differentialgleichung der Bahn

$$\frac{1}{2} \frac{h^2}{r^4} \left\{ \left(\frac{\partial r}{\partial \Theta} \right)^2 + r^2 \right\} = C - \frac{(m_1 + m_2) K}{(s-1) r^{s-1}},$$

und diese hat das Integral

$$(549) \quad \Theta = \int_{\infty}^r \frac{dr}{\sqrt{\left(\frac{2C}{h^2} r^4 - r^2 - \frac{2(m_1 + m_2) K}{(s-1) h^2} r^{5-s} \right)}},$$

worin angenommen ist, daß die Richtung der Asymptote an die Bahn die Anfangslinie $\Theta = 0$ ist.

281. Aus den Gleichungen (547) und (548) erhalten wir

$$(550) \quad h = pV, \quad C = \frac{1}{2} V^2,$$

worin V die Bahngeschwindigkeit im Unendlichen ist (d. h. die Relativgeschwindigkeit der beiden Moleküle, bevor die Begegnung beginnt) und p der senkrechte Abstand vom Mittelpunkt zu der mit dieser Geschwindigkeit beschriebenen Asymptote. p, V werden in demselben Sinne gebraucht wie in § 271.

Benutzen wir die Gleichungen (550) und schreiben wir weiter η für p/r , so wird aus Gleichung (549)

$$(551) \quad \left\{ \begin{aligned} \Theta &= \int_0^{\eta} \frac{d\eta}{\sqrt{\left\{ 1 - \eta^2 - \frac{2(m_1 + m_2) K}{(s-1) V^2} \left(\frac{\eta}{p} \right)^{s-1} \right\}}} \\ &= \int_0^{\eta} \frac{d\eta}{\sqrt{\left\{ 1 - \eta^2 - \frac{2}{s-1} \left(\frac{\eta}{\alpha} \right)^{s-1} \right\}}}, \end{aligned} \right.$$

worin

$$(552) \quad \alpha = p \left(\frac{V^2}{(m_1 + m_2) K} \right)^{\frac{1}{s-1}}$$

gesetzt ist.

282. Die Scheitel der Bahnkurve sind bestimmt durch $\frac{\partial r}{\partial \Theta} = 0$ und daher durch

$$1 - \eta^2 - \frac{2}{s-1} \left(\frac{\eta}{\alpha}\right)^{s-1} = 0.$$

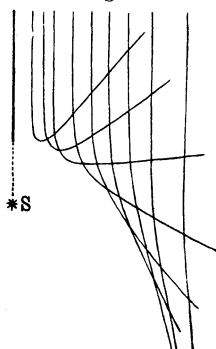
Nach einer einfachen graphischen Behandlungsweise oder nach dem Sturmischen Satze über die Wurzeln von algebraischen Gleichungen, ist es klar, daß diese Gleichung bloß eine reelle Wurzel für alle Werte von s größer als 1 haben kann. Nennen wir diese Wurzel η_0 , dann wird der Winkel zwischen der Asymptote und der Apsidenlinie, sagen wir Θ_0 , durch Gleichung (551) gegeben sein, wenn wir als obere Grenze η_0 setzen. Der Winkel zwischen den Asymptoten, sagen wir Θ' , ist zweimal so groß und daher gegeben durch

$$(553) \quad \Theta' = 2 \Theta_0 = 2 \int_0^{\eta_0} \frac{d\eta}{\sqrt{\left\{1 - \eta^2 - \frac{2}{s-1} \left(\frac{\eta}{\alpha}\right)^{s-1}\right\}}}$$

Nach der Begegnung sind die Geschwindigkeiten parallel und senkrecht zu der Anfangsgeraden offenbar gleich $-V \cos \Theta'$ und $-V \sin \Theta'$.

283. Für irgend einen Wert von s wird es naturgemäß eine doppelt unendliche Schar von möglichen Bahnen geben, entsprechend den verschiedenen Werten von p und V . Durch eine Veränderung des Längenmaßes können diese jedoch auf ein einfach unendliches System reduziert werden, entsprechend der Veränderung von α oder $pV^{2/s-1}$. In Fig. 15¹⁾ ist eine Anzahl von Gliedern dieses einzigen unendlichen Systems für das Kraftgesetz μ/r^s dargestellt.

Fig. 15.



284. Wir wollen einen Zusammenstoß zwischen zwei Molekülen betrachten, bei dem die Geschwindigkeiten vor dem Stoße u, v, w

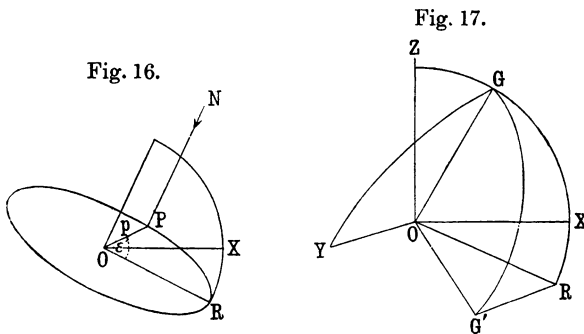
¹⁾ Diese Figur ist von Maxwell angegeben worden, Collected Works 1, 42. Ich bin der University Press für die Benutzung des Originalbildstocks verpflichtet.

und u', v', w' sind, und die Relativgeschwindigkeit V gegeben ist durch

$$(554) \quad V^2 = (u' - u)^2 + (v' - v)^2 + (w' - w)^2.$$

In Fig. 14 des § 271 war angenommen, daß die Gerade OR , von der aus ϵ gemessen wurde, willkürlich gezogen sei. Um sie genau festzulegen, wollen wir nun annehmen, daß sie die Schnittlinie der Ebene POR mit einer Ebene durch O sei, welche die Richtung von NP und die x -Achse enthält wie in Fig. 16.

In Fig. 17 seien OR, OX die Richtungen der Geraden OR der Fig. 16 und der X -Achse. OG sei die Richtung von V , der Relativgeschwindigkeit vor dem Stoße, so daß OR, OX, OG alle in einer Ebene liegen. Wir nehmen an, daß diese Strecken jede die Länge 1 haben, so daß die Punkte GXR auf einer Kugel mit dem Radius 1 um O als Mittelpunkt liegen.



OY, OZ seien Einheitsstrecken, welche die Richtungen der y - und z -Achse angeben, und OG' gebe die Richtung der Relativgeschwindigkeit nach der Begegnung. Dann ist GOG' die Bahnebene, wie in Fig. 16 die Ebene NPO . Der Winkel RGG' ist also das ϵ des § 271, während der Winkel GOG' gleich Θ' ist.

Aus dem sphärischen Dreieck $G'GX$ folgt

$$\cos G'X = \cos GX \cos G'G + \sin GX \sin G'G \cos \epsilon,$$

worin wir haben

$$\cos G'X = -\frac{\bar{u}' - \bar{u}}{V}, \quad \cos GX = \frac{u' - u}{V},$$

so daß

$$(555) \quad \bar{u} - \bar{u}' = (u' - u) \cos \Theta' + \sqrt{V^2 - (u' - u)^2} \sin \Theta' \cos \epsilon.$$

Bezeichnen wir den Winkel XGY mit ω_2 und XGZ mit ω_3 , so erhalten wir auf ähnlichem Wege

$$(556) \quad \bar{v} - \bar{v}' = (v' - v) \cos \Theta' + \sqrt{V^2 - (v' - v)^2} \sin \Theta' \cos (\varepsilon - \omega_2),$$

$$(557) \quad \bar{w} - \bar{w}' = (w' - w) \cos \Theta' + \sqrt{V^2 - (w' - w)^2} \sin \Theta' \cos (\varepsilon - \omega_3).$$

Wir bestimmen ω_2 , indem wir bemerken, daß in dem Dreieck GXY , $XY = \frac{1}{2}\pi$ und $XGY = \omega_2$ ist, also ist

$$(558) \quad (u' - u)(v' - v) + \sqrt{[V^2 - (u' - u)^2][V^2 - (v' - v)^2]} \cos \omega_2 = 0$$

und ähnlich

$$(559) \quad (u' - u)(w' - w) + \sqrt{[V^2 - (u' - u)^2][V^2 - (w' - w)^2]} \cos \omega_3 = 0.$$

Zu diesen Gleichungen kommen noch drei Gleichungen für den Impuls von der Art von

$$(560) \quad m_1 \bar{u} + m_2 \bar{w}' = m_1 u + m_2 u'.$$

Eliminieren wir \bar{u}' aus den Gleichungen (555) und (560), so erhalten wir

$$(561) \quad \bar{u} = u + \frac{m_2}{m_1 + m_2} [2(u' - u) \cos^2 \frac{1}{2} \Theta' + \sqrt{V^2 - (u' - u)^2} \sin \Theta' \cos \varepsilon],$$

wodurch sich \bar{u} durch die Geschwindigkeiten vor dem Stoße ausdrückt, und offenbar gelten analoge Gleichungen für v und w .

Lösungen für Φ .

285. Wir sind nun in der Lage, in der Diskussion der Gleichung (537) fortzuschreiten. Gemäß Gleichung (552) haben wir

$$p dp d\varepsilon = [(m_1 + m_2) K]^{\frac{2}{s-1}} V^{-\frac{4}{s-1}} \alpha d\alpha d\varepsilon.$$

so daß Gleichung (537) die Gestalt annimmt

$$(562) \quad \left\{ \begin{aligned} & (1 + \frac{2}{3} h m c^2) \frac{\partial}{\partial t} \log v + \frac{\partial}{\partial t} \{ \frac{3}{2} \log h - h m [(u - u_0)^2 \\ & \quad + (v - v_0)^2 + (w - w_0)^2] \} \\ & - 2 h m (u X + v Y + w Z) + \left(u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y} + w \frac{\partial}{\partial z} \right) \log v \\ & \quad - \left(m c^2 - \frac{3}{2} h \right) \left(u \frac{\partial h}{\partial x} + v \frac{\partial h}{\partial y} + w \frac{\partial h}{\partial z} \right) \\ & - 2 h m \left[(u^2 - \frac{1}{3} c^2) \frac{\partial u_0}{\partial x} + (v^2 - \frac{1}{3} c^2) \frac{\partial v_0}{\partial y} \right. \\ & \quad \left. + (w^2 - \frac{1}{3} c^2) \frac{\partial w_0}{\partial z} + u v \left(\frac{\partial v_0}{\partial x} + \frac{\partial u_0}{\partial y} \right) + \dots \right] \\ & = \sum v_2 [(m_1 + m_2) K]^{\frac{2}{s-1}} I, \end{aligned} \right.$$

wo I gesetzt ist an Stelle des fünffachen Integrals

$$(563) \quad I = \iiint \iiint (\bar{\Phi}_1 + \bar{\Phi}_2 - \Phi_1 - \Phi_2) \alpha d\alpha d\varepsilon V^{\frac{s-5}{s-1}} f'_{02} dw' dv' dw'.$$

Wir erinnern uns, daß in diesem Integral Φ_1 eine bis jetzt unbestimmte Funktion von u, v und w ist; Φ_2 ist die gleiche Funktion von u', v', w' für ein Molekül der zweiten Art, während $\bar{\Phi}_1, \bar{\Phi}_2$ entsprechende Bedeutungen haben, ausgedrückt durch die Geschwindigkeiten nach dem Stoße. Unsere Aufgabe ist es nicht, den Ausdruck (563) für gegebene Werte von Φ auszuwerten, sondern Werte von Φ zu finden, so daß nach der Integration der Ausdruck (563) gleich einer bestimmten algebraischen Funktion ist, die Glieder vom Grade 0, 1, 2 und 3 in u, v und w enthält.

286. Betrachten wir versuchsweise einen Wert von Φ , der vom Grade p in u, v, w algebraisch ist. Man sieht sofort aus den Gleichungen des § 284, daß sowohl

$$\bar{\Phi}_1 + \bar{\Phi}_2 - \Phi_1 - \Phi_2$$

als auch

$$(564) \quad \iiint (\bar{\Phi}_1 + \bar{\Phi}_2 - \Phi_1 - \Phi_2) \alpha d\alpha d\varepsilon$$

vom Grade p in u, v, w sein werden.

Um das durch die Gleichung (563) gegebene Integral I zu erhalten, muß das Integral (564) mit $V^{\frac{s-5}{s-1}}$ multipliziert und das Produkt über alle Werte u', v', w' gemittelt werden, wobei wir das Maxwell'sche Gesetz als gültig annehmen. Das Resultat ist ein Ausdruck vom Grade

$$(565) \quad p + \frac{s-5}{s-1}$$

in den Geschwindigkeiten.

Damit Gleichung (562) befriedigt sei, muß Φ aus Termen bestehen, für welche der Ausdruck (565) die Werte 0, 1, 2 und 3 hat. Im allgemeinen werden jedoch die auf diese Weise für p erhaltenen Werte, es sei denn, das s sehr spezielle Werte hat, keine ganzen Zahlen sein, und die Auswertung selbst des vorläufigen Integrals (564) kann nicht in geschlossener Form erfolgen. Aus diesem Grunde ist die Methode ungeeignet, eine exakte Lösung im allgemeinen Falle zu liefern. In besonderen Fällen jedoch kann die Integration ausgeführt werden.

287. Die besonderen Werte von s , für welche die Integration möglich wäre, sind jene, für die $\frac{s-5}{s-1}$ ganzzahlig ist, das ist also $s = \infty$ und $s = 5$.

Der Wert $s = \infty$ entspricht dem Falle elastischer Kugeln, es zeigt sich jedoch, daß es nicht möglich ist, die Integration in diesem Falle in geschlossener Form auszuführen.

Der Wert $s = 5$, der Molekülen entspricht, die einander mit einer Kraft μ/r^6 abstoßen, ist von Maxwell vollständig behandelt worden. Maxwells Methode ist von der hier betrachteten etwas verschieden, und seine Behandlungsweise heben wir uns daher für das nächste Kapitel auf, wo sie zur Gänze wiedergegeben ist. Für jetzt mögen die folgenden Punkte betreffs des Spezialfalles $s = 5$ angemerkt werden.

Sobald $s = 5$ ist, verschwindet der Faktor V^{s-1} vollständig aus dem Ausdruck (563) und der Wert von I reduziert sich einfach auf den Wert des Integrals (564), gemittelt über alle Geschwindigkeiten des zweiten Moleküls. Wenn also $s = 5$, reduziert sich der Ausdruck (565) einfach auf p , so daß in der korrekten Lösung Φ aus Gliedern vom Grade 0, 1, 2 und 3 in u, v, w bestehen wird¹⁾. Nimmt man einen Wert dieser Art für Φ an, so läßt sich das Integral (564) aus Gleichungen von der Art von (561) leicht auswerten, und man findet dann leicht den Wert von I , der direkt zu dem korrekten Werte von Φ führt.

Lassen wir diesen Spezialfall $s = 5$ beiseite, so zeigt sich also, daß das vorläufige Integral (564) für solche Werte von Φ , wie man sie braucht, um eine Lösung der allgemeinen Gleichung

¹⁾ Es ist gemäß dem Gesagten klar, daß in keinem Falle, mit Ausnahme von $s = 5$, Φ aus Gliedern vom Grade 0, 1, 2 und 3 allein in u, v, w bestehen kann. Chapman veröffentlichte eine interessante Arbeit [„On the Kinetic Theory of a Gas constituted of spherically symmetrical molecules,“ Phil. Trans. (A) 211, 433 (1912)], in der er annahm, daß man für alle Werte von s , Φ als Summe von Gliedern von den Graden 0, 1, 2 und 3 in u, v, w betrachten könne. Eines der Hauptresultate seiner Abhandlung besteht darin, daß gewisse Formeln, die Maxwell für den Spezialfall $s = 5$ erhalten hatte, annähernd für alle Kraftgesetze richtig seien. Diese Schlußfolgerung konnte nicht als streng begründet gelten, da sich der Autor dem Wesen nach durch die für Φ angenommene Form auf den Fall $s = 5$ beschränkt hatte. In einer späteren Arbeit [Phil. Trans. (A) 216, 279 (1915)] hat derselbe Autor den durch diese Annahme hereingebrachten Fehler untersucht und gezeigt, daß er sehr klein ist. Siehe weiter unten § 373, 401, 424.

(562) zu erhalten, nicht ausgewertet werden kann. Es gibt jedoch einen Spezialfall, in dem die Integration ohne Beschränkung auf den speziellen Wert $s = 5$ ausgeführt werden kann. Wir gehen daran, diesen Fall zu betrachten, zum Teil als Illustration der Methode, hauptsächlich jedoch, da der Fall selbst von großem physikalischen Interesse ist, und da wir das erhaltene Resultat später brauchen werden¹⁾.

Eine Mischung aus zwei Arten von Molekülen mit sehr großem Massenverhältnis.

288. Nehmen wir an, daß nur zwei Arten von Molekülen (oder anderen Einheiten) da sind, und daß von diesen die Moleküle der zweiten Art ungeheuer viel größer sind als die der ersten. Nehmen wir ferner an, daß von den leichteren Molekülen im Verhältnis zu den schwereren nur wenige vorhanden sind, so daß wir annehmen können, daß die Ablenkungen der Bahnen der leichteren Moleküle vollständig durch Zusammenstöße mit den schweren Molekülen verursacht werden; wir vernachlässigen die Zusammenstöße der leichten Moleküle untereinander. Um uns bestimmter Vorstellungen zu bedienen, können wir die leichten „Moleküle“ als Elektronen und die schweren „Moleküle“ als die Atome oder Moleküle eines festen Körpers ansehen, zwischen denen die Elektronen ihren Weg suchen. Das erzielte Resultat wird später auf diesen besonderen Fall angewendet werden, obschon die Entwicklung naturgemäß auf allgemeinere Probleme anwendbar ist.

In Anbetracht der angenommenen Ungleichheit der Masse folgt, daß die Geschwindigkeiten der schweren Moleküle im Verhältnis zu jenen der leichten Moleküle sehr gering sein werden. Wir werden demnach u', v', w' gegen u, v, w vernachlässigen, und können daher so tun, als ob die schweren Moleküle in Ruhe wären. Die Dynamik der Zusammenstöße ist dadurch sehr vereinfacht, denn wir können jetzt die schweren Moleküle als massive Hindernisse ansehen, die die leichten Moleküle ablenken, ohne ihre Geschwindigkeiten zu ändern. Die Geschwindigkeit c des leichten Moleküls vor dem Stoße ist gleich der Relativgeschwindigkeit V und ebenso die Geschwindigkeit \bar{c} nach dem Stoße.

¹⁾ Die Methode der § 288 bis 295 stimmt in den Hauptzügen mit einer zuerst von Lorentz (Theory of Electrons, Note 29) gegebenen überein.

289. Da wir angenommen haben, daß u', v', w' so klein sind, daß man sie vernachlässigen kann, kann man $\bar{\Phi}'_2$ und $\bar{\Phi}'_2$ vernachlässigen, und das Hilfsintegral (564) ist gegeben durch

$$(566) \quad I_P = \int \int (\bar{\Phi}_1 - \Phi_1) \alpha d\alpha d\varepsilon,$$

also eine Funktion von u, v, w allein. Weiterhin ist V einfach gleich c , und der Wert von I_P hängt nicht von u', v', w' ab, so daß Gleichung (563) als Wert von I liefert

$$I = I_P c^{\frac{s-5}{s-1}},$$

und die rechte Seite der Gleichung (562) reduziert sich auf das einzige Glied

$$(567) \quad v_2 (m_2 K)^{\frac{2}{s-1}} I_P c^{\frac{s-5}{s-1}}.$$

Das durch die Gleichung (566) dargestellte Zwischenintegral I_P läßt sich in dem jetzt betrachteten Spezialfall leicht auswerten, da sich Gleichung (561) auf

$$(568) \quad \bar{u} = u - 2u \cos^2 \frac{1}{2} \Theta' + \sqrt{c^2 - u^2} \sin \Theta' \cos \varepsilon$$

reduziert, und es entsprechende Gleichungen für \bar{v} und \bar{w} gibt.

290. Betrachten wir z. B. eine versuchsweise Lösung

$$(569) \quad \Phi = u \varphi(c),$$

worin $\varphi(c)$ irgend eine Funktion der Geschwindigkeit c ist. Da c bei der Begegnung unverändert bleibt, haben wir $\bar{\Phi} = \bar{u} \varphi(c)$, so daß

$$\bar{\Phi}_1 - \Phi_1 = -(2u \cos^2 \frac{1}{2} \Theta' - \sqrt{c^2 - u^2} \sin \Theta' \cos \varepsilon) \varphi(c).$$

Multiplizieren wir mit $\alpha d\alpha d\varepsilon$ und integrieren wir von $\alpha = 0$ bis $\alpha = \infty$ und von $\varepsilon = 0$ bis $\varepsilon = 2\pi$, so erhalten wir

$$(570) \quad I_P = -4\pi u \varphi(c) \int_0^{\infty} \cos^2 \frac{1}{2} \Theta' \alpha d\alpha.$$

Das Integral in diesem Ausdruck hängt bloß von s ab [vgl. Gleichung (553)]. Es kann nicht in geschlossener Form ausgewertet werden, für einen gegebenen Wert von s jedoch kann man es jedenfalls durch Quadratur auswerten. Schreiben wir

$$(571) \quad 4\pi \int_0^{\infty} \cos^2 \frac{1}{2} \Theta' \alpha d\alpha = I_1(s),$$

dann zeigt sich, daß die Lösung (569) I_P den Wert $I_P = -I_1(s) \Phi$ erteilt.

Kombinieren wir Lösungen dieses Typus, dann zeigt sich, daß, wenn ψ_1 irgend eine Funktion von u, v, w und c ist, die in u, v, w linear ist, die Lösung

$$(572) \quad \Phi = \psi_1$$

liefert

$$(573) \quad I_P = -I_1(s) \psi_1.$$

291. Betrachten wir ferner eine Lösung

$$(574) \quad \Phi = (u^2 - \frac{1}{3}c^2) \varphi(c).$$

Mit Hilfe der Gleichung (568) erhalten wir

$$\begin{aligned} \ddot{\Phi}_1 - \Phi_1 &= (\bar{u}^2 - u^2) \varphi(c) = ([-u^2 + (c^2 - u^2) \cos^2 \epsilon] \sin^2 \Theta' \\ &\quad - 2u \sqrt{c^2 - u^2} \sin \Theta' \cos \Theta' \cos \epsilon) \varphi(c), \end{aligned}$$

so daß

$$I_P = \pi (c^2 - 3u^2) \varphi(c) \int_0^\infty \sin^2 \Theta' \alpha d\alpha.$$

Schreiben wir

$$(575) \quad \pi \int_0^\infty \sin^2 \Theta' \alpha d\alpha = I_2(s),$$

dann finden wir, daß die Lösung (574) I_P den Wert

$$(576) \quad I_P = -3 I_2(s) \Phi$$

erteilt.

292. Wir denken uns nun in der eben erhaltenen Lösung die Koordinatenachsen transformiert, so daß u durch $lu + mv + nw$ ersetzt wird. Dann sieht man, daß die Lösung

$$(577) \quad \left\{ \begin{aligned} \Phi &= [(lu + mv + nw)^2 - \frac{1}{3}c^2] \varphi(c) \\ &= [l^2(u^2 - \frac{1}{3}c^2) + \dots + 2lmuv + \dots] \varphi(c) \end{aligned} \right.$$

den Wert

$$(578) \quad I_P = -3 I_2(s) [l^2(u^2 - \frac{1}{3}c^2) + \dots + 2lmuv + \dots]$$

liefert.

Nun sehen wir aber, daß die Glieder mit l^2, m^2, n^2 in (577) genau die Glieder mit l^2, m^2, n^2 in (578) liefern. Wir können daher die Koeffizienten in den übrigbleibenden Gliedern gleichsetzen und finden, daß eine Lösung

$$(579) \quad \Phi = uv \varphi(c)$$

liefert

$$(580) \quad I_P = -3 I_2(s) \Phi.$$

293. Kombinieren wir Lösungen vom Typus (574) und (579), so zeigt sich, daß, wenn ψ_2 eine Funktion von u, v, w und c vom Grade 2 in u, v und w ist, so daß die Summe der Koeffizienten von u^2, v^2 und w^2 verschwindet, die Lösung

$$(581) \quad \Phi = \psi_2$$

liefert

$$(582) \quad I_P = -3 I_2(s) \psi_2.$$

Offenbar muß ψ_2 , betrachtet als Funktion von u, v, w , eine harmonische Kugelfunktion sein, wie es auch ψ_1 in § 290 ist.

294. Kombinieren wir die zwei Lösungen ψ_1 und ψ_2 , so liefert $\Phi = \psi_1 + \psi_2$ eine Lösung

$$(583) \quad I_P = -[I_1(s) \psi_1 + 3 I_2(s) \psi_2]$$

und macht daher den Ausdruck (567) gleich

$$(584) \quad -v_2 (m_2 K)^{\frac{2}{s-1}} c^{\frac{s-5}{s-1}} [I_1(s) \psi_1 + 3 I_2(s) \psi_2].$$

Da dies der Wert der rechten Seite von Gleichung (562) ist, folgt, daß eine Lösung vom Typus (583) in dem besonderen Falle eines stationären Zustandes eine angemessene Lösung der Gleichung (562) darstellen wird. Denn in diesem besonderen Falle nimmt die zu erfüllende Gleichung die Gestalt

$$(585) \quad \left\{ \begin{aligned} & -2h m (u X + v Y + w Z) + \left(u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y} + w \frac{\partial}{\partial z} \right) \log v \\ & \quad - \left(m c^2 - \frac{3}{2} h \right) \left(u \frac{\partial h}{\partial x} + v \frac{\partial h}{\partial y} + w \frac{\partial h}{\partial z} \right) \\ & -2 h m \left[(u^2 - \frac{1}{3} c^2) \frac{\partial u_0}{\partial x} + \dots + u v \left(\frac{\partial v_0}{\partial x} + \frac{\partial u_0}{\partial y} \right) + \dots \right] \\ & = -v_2 (m_2 K)^{\frac{2}{s-1}} c^{\frac{s-5}{s-1}} [I_1(s) \psi_1 + 3 I_2(s) \psi_2] \end{aligned} \right.$$

an und dies ist befriedigt, wenn man setzt

$$(586) \quad \psi_1 = \frac{u \left[2 h m X - \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial x} + \left(m c^2 - \frac{3}{2} h \right) \frac{\partial h}{\partial x} \right] + \dots}{v_2 (m_2 K)^{\frac{2}{s-1}} c^{\frac{s-5}{s-1}} I_1(s)}$$

$$(587) \quad \psi_2 = \frac{2 h m \left[(u^2 - \frac{1}{3} c^2) \frac{\partial u_0}{\partial x} + \dots + u v \left(\frac{\partial v_0}{\partial x} + \frac{\partial u_0}{\partial y} \right) + \dots \right]}{3 v_2 (m_2 K)^{\frac{2}{s-1}} c^{\frac{s-5}{s-1}} I_2(s)}$$

Eine Lösung $\Phi = \psi_1 + \psi_2$ ist also als Lösung der Gleichung (585) geeignet, um jedoch auch die Bedingungen zu befriedigen, die durch die Gleichungen (531), (533) und (535) ausgedrückt werden, können wir die allgemeinere Lösung des § 278 heranziehen:

$$\Phi = \psi_1 + \psi_2 + B + Cmu + Dmv + Emw + Fmc^2,$$

worin B, C, D, E, F bis jetzt unbestimmte Konstanten sind. In dem vorliegenden Problem müssen C, D, E für beide Gasarten gleich sein, und von den Molekülen des schweren Gases haben wir angenommen, daß sie in Ruhe seien. Daher müssen C, D, E alle verschwinden, wodurch die Lösung

$$(588) \quad \Phi = \psi_1 + \psi_2 + B + Fmc^2$$

zurückbleibt.

295. Wir haben angenommen [vgl. Gleichung (523)], daß das Geschwindigkeitsverteilungsgesetz laute:

$$(589) \quad \nu f(u, v, w, x, y, z) = \nu \left(\frac{hm}{\pi} \right)^{3/2} e^{-hm[(u-u_0)^2 + (v-v_0)^2 + (w-w_0)^2]} \{1 + \Phi\},$$

und wenn wir für Φ den durch Gleichung (588) gegebenen Wert einsetzen, so erhalten wir das dem jetzt betrachteten Spezialfall angepaßte Gesetz, wobei nämlich Ablenkungen der Bahnen der Moleküle von der ersten Art bloß durch Begegnungen mit sehr viel schwereren Molekülen einer zweiten Art hervorgebracht werden. Wir wollen das Wesen dieser Lösung durch die folgenden Beispiele illustrieren.

Viskosität.

296. Nehmen wir an, daß sich das leichte Gas in einem stationären Zustand befinde und überall die gleiche Temperatur habe, daß es jedoch eine Massengeschwindigkeit u_0, v_0, w_0 besitze, die von Punkt zu Punkt ein wenig variiert. Die Gleichförmigkeit der Temperatur bringt auch eine Gleichförmigkeit der Dichte mit sich, da sonst Ungleichheiten des Druckes weitere Massenbewegungen hervorrufen würden. Die diesem Falle angemessene Lösung werden wir also erhalten, indem wir in den Gleichungen des § 294 h und ν konstant und $X = Y = Z = 0$ setzen.

Aus der Gleichung (586) folgt, daß $\psi_1 = 0$, so daß bloß ψ_2 in der Lösung (588) vorkommt. Ferner können B und F vernachlässigt werden, da ihre Beibehaltung bloß unendlich kleine Änderungen in h und ν hervorrufen würde.

Eine entsprechende Lösung ist also $\Phi = \psi_2$, gemäß Gleichung (587), und die Einsetzung dieses Wertes für Φ in Gleichung (589) gibt das wahre Verteilungsgesetz.

297. Wir können nun den Druck in dem Gase nach Formel (420) des letzten Kapitels berechnen, indem wir die Komponenten $\bar{\omega}_{xx}$ usw. weglassen, die von intermolekularen Kräften (vgl. § 329) herrühren. Wir haben

$$P_{xx} = \rho \bar{u}^2 = m \nu \left(\frac{hm}{\pi}\right)^{3/2} \iiint e^{-hm(u^2+v^2+w^2)} (1 + \psi_2) u^2 du dv dw.$$

Setzen wir für ψ_2 ein und schreiben wir zur Abkürzung

$$(590) \quad \mathcal{A}_2 = \nu_2 (m_2 K)^{s-1} I_2(s),$$

so wird daraus

$$(591) \quad \left\{ \begin{aligned} P_{xx} &= \frac{\nu}{2h} - \frac{2hm^2\nu}{\mathcal{A}_2} \left(\frac{hm}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^\infty e^{-hmc^2} c^{6-\frac{s-5}{s-1}} dc \\ &\quad \times \frac{4\pi}{15} \left[2 \frac{\partial u_0}{\partial x} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial u_0}{\partial x} + \frac{\partial v_0}{\partial y} + \frac{\partial w_0}{\partial z} \right) \right] \\ &= p - \frac{4m\nu}{45\sqrt{\pi}\mathcal{A}_2} \frac{\Gamma\left(\frac{2}{s-1} + 3\right)}{(hm)^{\frac{2}{s-1} + 1/2}} \\ &\quad \times \left[2 \frac{\partial u_0}{\partial x} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial u_0}{\partial x} + \frac{\partial v_0}{\partial y} + \frac{\partial w_0}{\partial z} \right) \right] \end{aligned} \right.$$

und ähnlich

$$(592) \quad P_{xy} = \rho \bar{u}v = -\frac{4m\nu}{45\sqrt{\pi}\mathcal{A}_2} \frac{\Gamma\left(\frac{2}{s-1} + 3\right)}{(hm)^{\frac{2}{s-1} + 1/2}} \left[\frac{\partial v_0}{\partial x} + \frac{\partial u_0}{\partial y} \right].$$

Diese Gleichungen geben den Betrag der zusätzlichen Drucke an, die sich über den hydrostatischen Druck p durch die Massenbewegung des Gases überlagern.

298. In einer zähen Flüssigkeit, die einen Viskositätskoeffizienten κ hat, ist das System der Drucke in irgend einem Punkte gegeben durch die Gleichungen¹⁾

$$(593) \quad P_{xx} = p - 2\kappa \frac{\partial u_0}{\partial x} + \frac{2}{3}\kappa \left(\frac{\partial u_0}{\partial x} + \frac{\partial v_0}{\partial y} + \frac{\partial w_0}{\partial z} \right),$$

$$(594) \quad P_{xy} = -\kappa \left(\frac{\partial v_0}{\partial x} + \frac{\partial u_0}{\partial y} \right),$$

worin u_0, v_0, w_0 die Komponenten der Massengeschwindigkeit der Flüssigkeit sind. Mithin zeigt sich, daß den durch die Gleichungen (591) und (592) gegebenen Drucken genau Rechnung getragen wird, wenn man das Gas als eine reibende Flüssigkeit mit einem Koeffizienten der inneren Reibung κ ansieht, der gegeben ist durch

$$(595) \quad \kappa = \frac{4 m \nu}{45 \sqrt{\pi} \cdot \mathcal{A}_2} \frac{\Gamma\left(\frac{2}{s-1} + 3\right)}{(hm)^{\frac{2}{s-1} + 1/2}}.$$

Wärmeleitung.

299. Betrachten wir ferner ein Gas, das sich im stationären Zustand befindet und frei von Massenbewegung ist, das jedoch nicht gleichmäßige Temperatur besitzt. Der Einfachheit halber nehmen wir an, daß das Gas in parallelen Schichten von konstanter Temperatur angeordnet sei, so daß die Temperatur eine Funktion von z allein ist.

Wenden wir unsere allgemeine Lösung des § 294 an, so zeigt sich, daß in diesem Spezialfall ψ_2 nicht vorkommt, und daß der Wert von ψ_1 , wenn man $X = Y = Z = 0$ setzt, gleich ist

$$(596) \quad \psi_1 = \frac{u}{\mathcal{A}_1} c^{-\frac{s-5}{s-1}} \left[-\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial x} + \left(mc^2 - \frac{3}{2h} \right) \frac{\partial h}{\partial x} \right],$$

worin gesetzt ist

$$(597) \quad \mathcal{A}_1 = v_2 (m_2 K)^{2s-1} I_1(s).$$

Wir sehen nun, daß $\Phi = \psi_1$ eine passende Lösung ist, wobei wir in Anbetracht des Umstandes, daß keine Massenbewegung da sein soll, d. h. daß der Vorgang der Leitung nicht durch eine hinzukommende Konvektion kompliziert wird, setzen müssen

$$(598) \quad \iiint \nu f_0 u \psi_1 du dv dw = 0.$$

¹⁾ Lamb, Hydrodynamics, S. 512.

Setzen wir für ψ_1 in diese Gleichung ein und führen wir die Integration aus, so erhalten wir die Beziehung

$$(599) \quad \left(\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{3}{2h} \frac{\partial h}{\partial x} \right) = \frac{1}{h} \frac{\partial h}{\partial x} \left(\frac{2s}{s-1} \right).$$

Daraus finden wir für ψ_1 den Wert

$$(600) \quad \psi_1 = \frac{u}{\mathcal{A}_1} c^{-\frac{s-5}{s-1}} \left[mc^2 - \frac{1}{h} \left(\frac{2s}{s-1} \right) \right] \frac{\partial h}{\partial x}.$$

300. Die Translationsenergie eines Moleküls $\frac{1}{2} m c^2$ stellt eine Wärmemenge $\frac{1}{2} m c^2 / J$ dar, worin J das mechanische Wärmeäquivalent ist. Summieren wir über alle Moleküle, so finden wir als gesamten Wärmefluß pro Flächeneinheit senkrecht zur x -Achse, der von der Translationsenergie der Moleküle herrührt,

$$(601) \quad \frac{m}{2J} \iiint v A e^{-h m c^2} c^2 u \psi_1 du dv dw,$$

und wir finden, daß nach Ausführung der Integration über alle Werte von u, v, w der Wert hiervon gleich ist

$$(602) \quad \frac{m^2 v}{3 \sqrt{\pi} J} \frac{\Gamma \left(\frac{2}{s-1} + 3 \right) \frac{\partial h}{\partial x}}{(h m)^{\frac{2}{s-1} + 5/2} \mathcal{A}_1}.$$

301. Bedeutet ϑ den Koeffizienten der Wärmeleitung, so beträgt der gesamte Wärmefluß pro Flächeneinheit senkrecht zur x -Achse $-\vartheta \frac{\partial T}{\partial x}$ oder, da $T = \frac{1}{2hR}$,

$$(603) \quad \frac{\vartheta}{2h^2 R} \frac{\partial h}{\partial x}.$$

Nehmen wir an, daß das Verhältnis von innerer Energie zur Translationsenergie, die in diesem Flusse enthalten ist, gleich ist β^1 , dann muß der Ausdruck (603) gleich sein $(1 + \beta)$ mal dem Ausdruck (602). Daher erhalten wir

$$(604) \quad \vartheta = \frac{2}{3 \sqrt{\pi}} \frac{R v (1 + \beta)}{J \mathcal{A}_1} \frac{\Gamma \left(\frac{2}{s-1} + 3 \right)}{(h m)^{\frac{2}{s-1} + 1/2}}.$$

Benutzen wir die Werte der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen gemäß Gleichung (472) und des Viskositätskoeffizienten

¹⁾ Dies ist eine sehr strittige Annahme: siehe § 394.

gemäß Gleichung (595), so finden wir, daß sich dieser Wert von ϑ ausdrücken läßt in der Form

$$(605) \quad \vartheta = \varepsilon \kappa C_v,$$

wo ε eine reine Zahl ist, nämlich

$$(606) \quad \varepsilon = 5 \frac{I_2(s)}{I_1(s)}.$$

Für den Spezialfall $s = 5$ wurden I_1 und I_2 von Maxwell ausgewertet (vgl. § 323, 324). Benutzen wir diese Werte, dann liefert Gleichung (606) $\varepsilon = 2,507$.

Für den Fall $s = \infty$ (elastische Kugeln) findet man sofort die Werte von I_1 und I_2 , nämlich $I_1(\infty) = \pi \sigma^3$ und $I_2(\infty) = \frac{1}{3} \pi \sigma^2$, wonach sich aus Gleichung (606) ergibt $\varepsilon = 1,666$.

Wärmeleitung in einem festen Körper.

302. Gemäß der Drudeschen Theorie der metallischen Leitung (vgl. § 404) findet die Wärmeleitung in einem festen Körper durch die Tätigkeit der freien Elektronen statt, die sich, wie die Moleküle eines Gases, in den Zwischenräumen des festen Körpers umherbewegen, und deren Bewegung von Zeit zu Zeit durch Zusammenstöße mit den Atomen oder Molekülen des festen Körpers aufgehalten wird. Die in dieser Theorie von Drude zugrunde gelegten physikalischen Bedingungen sind dementsprechend fast genau dieselben als jene, die wir in § 286 zugrunde gelegt haben.

Nach dieser Theorie wird also der Koeffizient der Wärmeleitung in einem festen Körper durch Formel (604) dargestellt, worin β gleich Null gesetzt ist, um auszudrücken, daß die Gesamtenergie des Elektrons seine Translationsenergie ist.

Nach derselben Theorie kann man die elektrische Leitfähigkeit leicht gemäß der eben dargelegten Entwicklung finden.

Elektrizitätsleitung.

303. Wir nehmen an, daß der Strom parallel zur x -Achse fließe und durch eine elektromotorische Kraft vom Betrag \mathcal{E} hervorgebracht sei. Wir können dann in Gleichung (585) setzen:

$$X = \frac{e}{m} \mathcal{E};$$

h, ν, u_0, v_0 und w_0 sind unabhängig von x , und wir finden daher, daß wir eine entsprechende Lösung erhalten, wenn wir setzen:

$$(607) \quad \Phi = \psi_1 = \frac{2hmXu}{\nu_2(m_2K)^{\frac{2}{s-1}}c^{\frac{s-5}{s-1}}I_1(s)} = \frac{2he\Xi c^{\frac{s-5}{s-1}}u}{\mathcal{A}_1},$$

worin \mathcal{A}_1 durch Gleichung (598) gegeben ist.

304. Der Strom i ist gleich dem Elektrizitätsfluß durch die Flächeneinheit eines Querschnittes senkrecht zur x -Achse und daher gleich

$$(608) \quad \left\{ \begin{aligned} i &= \iiint \nu e u f(u, v, w, x, y, z) du dv dw \\ &= \iiint \nu e u A e^{-hmc^2} \frac{2he\Xi c^{\frac{s-5}{s-1}}u}{\mathcal{A}_1} du dv dw \\ &= \frac{4\pi}{3} h\nu e^2 \frac{(hm)^{3/2}}{\pi^{3/2}} \frac{\Gamma\left(\frac{2}{s-1}+2\right)}{(hm)^{\frac{2}{s-1}+2}} \frac{\Xi}{\mathcal{A}_1} \\ &= \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \frac{e^2\nu}{RT} \frac{\Gamma\left(\frac{2}{s-1}+2\right)}{(hm)^{\frac{2}{s-1}+1/2}} \frac{\Xi}{\mathcal{A}_1} \end{aligned} \right.$$

305. Der Strom i ist ferner auch gleich $\sigma\Xi$, wo σ die spezifische Leitfähigkeit des Körpers ist, so daß

$$(609) \quad \sigma = \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \frac{e^2\nu}{RT\mathcal{A}_1} \frac{\Gamma\left(\frac{2}{s-1}+2\right)}{(hm)^{\frac{2}{s-1}+1/2}}.$$

Den Wert der Wärmeleitfähigkeit ϑ erhält man, wenn man in Gleichung (604) $\beta = 0$ setzt. Durch Vergleich der zwei Koeffizienten erhalten wir¹⁾

$$(610) \quad \frac{\vartheta}{\sigma} = \frac{2s}{s-1} \frac{R^2 T}{e^2 J}.$$

¹⁾ Für elastische Kugeln ($s = \infty$) führt dies auf $\frac{\vartheta}{\sigma} = \frac{2R^2 T}{e^2 J}$ zurück, eine von Lorentz angegebene Gleichung (The Theory of Electron, S. 67 und Note 29). Richardson (The Electron Theory of Matter, S. 421) erhält nach einer ähnlichen Methode wie Lorentz die allgemeinere Gleichung $\frac{\vartheta}{\sigma} = \frac{2s}{s-1} \frac{R^2 T}{e^2 J}$. Eine der Richardsonschen ähnliche Formel wurde auch von Bohr angegeben (Studies over Metallernes Elektrontheori, afhandling for den filosofiske Doctorgrad, S. 53, Copenhagen 1911).

Diffusion eines leichten Gases in ein schweres.

306. Die Entwicklung dieses Kapitels liefert eine genaue Lösung des Problems der Diffusion eines leichten Gases in ein schweres, wenn das Verhältnis m_1/m_2 so klein ist, daß man es vernachlässigen kann, und man kann erwarten, daß sie eine gute Annäherung gibt, wenn das Verhältnis m_1/m_2 recht klein ist, wie in vielen physikalischen Fällen, z. B. die Diffusion von Wasserstoff in Luft, Sauerstoff oder Kohlendioxyd.

Für ein Diffusionsproblem [vgl. Gleichung (585)] nehmen wir u_0, v_0, w_0 alle konstant an und $X = Y = Z = 0$. Eine dementsprechende Lösung der Gleichung (585) ist

$$(611) \quad \Phi = \psi_1 = - \frac{u \partial v}{\Delta_1 c^{s-1} \frac{\partial x}{\partial x}},$$

worin Δ_1 durch Gleichung (598) gegeben ist und ferner angenommen wird, daß die Diffusion in Richtungen parallel zur x -Achse stattfindet.

Der Molekülfluß parallel zur x -Achse, bezogen auf die Flächen- und Zeiteinheit, ist gleich

$$(612) \quad \left\{ \begin{aligned} & \iiint v \left(\frac{h m}{\pi} \right)^{3/2} e^{-h m c^2} \left(u - \frac{u^2}{v \Delta_1} \frac{\partial v}{\partial x} c^{-\frac{s-5}{s-1}} \right) du dv dw \\ & = - \frac{4 \pi}{3 \Delta_1} \left(\frac{h m}{\pi} \right)^{3/2} \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\Gamma\left(\frac{2}{s-1} + s\right)}{(h m)^{\frac{2}{s-1} + 2}}. \end{aligned} \right.$$

Der Diffusionskoeffizient, sagen wir \mathfrak{D} , ist der Koeffizient von $-\frac{\partial v}{\partial x}$ in diesem Ausdruck (vgl. § 412) und also gleich

$$(613) \quad \mathfrak{D} = \frac{2}{3 \sqrt{\pi} \Delta_1} \frac{\Gamma\left(\frac{2}{s-1} + 2\right)}{(h m)^{\frac{2}{s-1} + 1/2}}.$$

Vergleichen wir das mit dem Viskositätskoeffizienten κ nach Gleichung (595), so finden wir

$$\mathfrak{D} = \xi \frac{\kappa}{\rho},$$

worin ξ eine reine Zahl ist, nämlich

$$(614) \quad \xi = \frac{15(s-1) I_2}{4 s I_1}.$$

Benutzen wir die Werte von I_2/I_1 , die wir vorhin angegeben haben (§ 301), so finden wir, daß

$$(615) \quad \xi = \frac{3 I_2}{I_1} = 1,5043$$

ist für $s = 5$ und

$$(616) \quad \xi = \frac{15 I_2}{4 I_1} = 1,25$$

ist für $s = \infty$.

Wir werden auf eine Diskussion über das Diffusionsproblem in einem späteren Kapitel zurückkommen.

Eine Mischung von Molekülen mit beliebigem Massenverhältnis.

307. Die allgemeine Lösung für den Fall, daß das Massenverhältnis der beiden darin enthaltenen Molekülararten einen beliebigen Wert besitzt, wurde von Enskog¹⁾ nach einer ursprünglich von Lorentz²⁾ vorgeschlagenen Methode ausgearbeitet. Hierzu muß die allgemeine Gleichung (562) gelöst werden.

Wir betrachten, wie in § 290, versuchsweise die Lösung

$$\Phi = u \varphi_1(c),$$

und bezeichnen den durch Gleichung (563) gegebenen Wert von I mit

$$I = I(u),$$

wo $I(u)$, abgesehen von seiner Abhängigkeit von u , auch noch von den verschiedenen Konstanten des Gases m_1, m_2, h usw. abhängt. Ähnlich möge $\Phi = v \varphi_1(c)$ zu einem Werte $I = I(v)$ und $\Phi = w \varphi_1(c)$ zu einem Werte $I = I(w)$ führen.

Da nun I in Φ linear ist, ist es klar, daß eine Lösung

$$(617) \quad \Phi = (lu + mv + nw) \varphi_1(c)$$

zu

$$(618) \quad I = lI(u) + mI(v) + nI(w)$$

führen wird.

Wir betrachten nun l, m, n als Richtungskosinus, so daß $lu + mv + nw$ die Geschwindigkeitskomponente in einer bestimmten Richtung (l, m, n) ist; daraus folgt, daß die Lösung (617) zu einem Werte von I führen wird, der gegeben ist durch

$$(619) \quad I = I(lu + mv + nw),$$

¹⁾ Kinetische Theorie der Vorgänge in mäßig verdünnten Gasen (Inauguraldissertation. Upsala 1917).

²⁾ Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität, S. 185. Leipzig 1914.

worin $I(lu + mv + nw)$ dieselbe Funktion von $lu + mv + nw$ ist wie $I(u)$ von u . Vergleichen wir (618) und (619), so haben wir

$$(620) \quad I(lu + mv + nw) - lI(u) - mI(v) - nI(w) = 0.$$

Diese Gleichung muß für alle Werte von l, m, n und für alle Werte von u, v, w richtig sein, für die c denselben Wert behält. Die Bedingung, daß c denselben Wert behalten soll, kann in der differentiellen Form

$$(621) \quad udu + vdv + wdw = 0$$

ausgedrückt werden.

Differentiieren wir (620) nach u, v, w , während wir l, m, n und c konstant halten, so erhalten wir

$$(ldu + mdv + ndw) I' (lu + mv + nw) \\ - ldu I'(u) - mdv I'(v) - ndw I'(w) = 0,$$

worin die Akzente Differentialquotienten bedeuten.

Diese Gleichung muß für alle Werte von du, dv, dw richtig sein, welche Gleichung (621) befriedigen, so daß wir haben müssen

$$\frac{l}{u} [I'(lu + mv + nw) - I'(u)] = \frac{m}{v} [I'(lu + mv + nw) - I'(v)] \\ = \frac{n}{w} [I'(lu + mv + nw) - I'(w)].$$

Da dies für alle Werte von l, m, n richtig ist, so muß gelten

$$I'(lu + mv + nw) = I'(u) = I'(v) = I'(w).$$

Jede Funktion muß demnach eine Funktion von c und den Konstanten des Gases allein sein, also

$$I(u) = u \chi_1(c) \text{ usw.}$$

Wir haben so gezeigt, daß eine Lösung

$$\Phi = u \varphi_1(c)$$

zu einem Werte von I_P von der Gestalt

$$I_P = u \chi_1(c)$$

führt.

308. Durch eine ganz ähnliche Überlegung¹⁾ können wir die in den § 291, 292 erhaltenen Resultate erweitern und zeigen, daß eine Lösung

$$\Phi = (u^2 - \frac{1}{3}c^2) \varphi_2(c)$$

zu einem Werte von I_P von der Gestalt

$$I_P = (u^2 - \frac{1}{3}c^2) \chi_2(c)$$

führt, während eine Lösung

$$\Phi = uv \varphi_2(c)$$

zu

$$I_P = uv \chi_2(c)$$

führt.

309. Es wird also, genau so wie in § 294, die Lösung der Gleichung für den allgemeinen stationären Zustand lauten

$$(622) \quad \Phi = \psi_1 + \psi_2 + B + Cmu + Dmv + Emw + Fmc^2,$$

worin ψ_1, ψ_2 die Gestalt haben:

$$(623) \quad \psi_1 = \left\{ u \left[2hmX - \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial x} + \left(mc^2 - \frac{3}{2h} \right) \frac{\partial h}{\partial x} \right] + \dots \right\} \varphi_1(c)$$

$$(624) \quad \psi_2 = \left\{ \left(u^2 - \frac{1}{3}c^2 \right) \frac{\partial u_0}{\partial x} + \dots + uv \left(\frac{\partial v_0}{\partial x} + \frac{\partial u_0}{\partial y} \right) + \dots \right\} \varphi_2(c).$$

Hier sind $\varphi_1(c), \varphi_2(c)$ Funktionen von c und der Gaskonstanten allein. Wie wir bereits gesehen haben, können sie nicht in geschlossener Form dargestellt werden. Ihre Entwicklung in eine Potenzreihe nach c^2 wurde von Enskog²⁾ untersucht, der auch numerische Resultate berechnet hat³⁾. Diese werden in dem vorliegenden Buche an späterer Stelle angegeben werden.

¹⁾ Enskog, l. c., S. 39 u. 40.

²⁾ l. c., 2. u. 3. Kapitel.

³⁾ l. c., 4. Kapitel.

9. Kapitel.

Erscheinungen in einem Gase, das sich nicht im stationären Zustand befindet.

(Fortsetzung.)

Maxwells Theorie.

310. Den Gegenstand des vorliegenden Kapitels bildet in erster Linie die Maxwellsche Theorie über das Verhalten eines Gases, in dem nach Annahme die Moleküle punktförmige Kraftzentren sind, die einander umgekehrt proportional der 5. Potenz ihrer Distanz abstoßen¹⁾. Maxwells ursprüngliche Theorie wurde sehr gefördert und ausgearbeitet von Kirchhoff und Boltzmann, und eine bemerkenswerte Verallgemeinerung wurde von Chapman²⁾ gemacht, der die Theorie auf Moleküle ausgedehnt hat; die einander nach einer beliebigen negativen Potenz der Entfernung abstoßen.

Allgemeine Transportgleichungen.

311. Es sei Q irgend eine Funktion der Geschwindigkeitskomponenten eines einzelnen Moleküls, z. B. die x -Komponente seines Impulses oder seine Energie. Wir wollen allgemeine Gleichungen bilden, die den Transport von Q ausdrücken.

In irgend einem Punkte x, y, z sei \bar{Q} der Mittelwert von Q , so daß

$$(625) \quad \bar{Q} = \iiint f(u, v, w) Q \, du \, dv \, dw.$$

Die Anzahl von Molekülen im Innern eines festen rechtwinkligen Parallelepipeds $dx \, dy \, dz$ in diesem Punkte ist $v \, dx \, dy \, dz$, und daher ist ΣQ , der Gesamtbetrag von Q in seinem Innern, gegeben durch

$$(626) \quad \Sigma Q = v Q \, dx \, dy \, dz.$$

Wir untersuchen die verschiedenen Ursachen für eine Änderung in ΣQ . In erster Linie werden manche Moleküle

¹⁾ „On the Viscosity of Internal Friction of Air and other Gases“, Collected Works 2, 1.

²⁾ Phil. Trans. 216 (A), 279 (1915) und 217 (A), 115 (1916).

das Element $dx dy dz$ verlassen, indem sie einen gewissen Betrag von Q mit sich führen. Wir haben bereits in dem Ausdruck (406) gefunden, daß die Gesamtzahl der Moleküle der Klasse A, die dem Element $dx dy dz$ in der Zeit dt verlorengehen, gleich ist

$$dx dy dz dt \left(u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y} + w \frac{\partial}{\partial z} \right) (vf) du dv dw,$$

und daher ist der Gesamtbetrag von Q , der durch die Bewegung in das Element hinein und aus ihm heraus verloren geht, gleich

$$(627) \quad dx dy dz dt \iiint \left[\left(u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y} + w \frac{\partial}{\partial z} \right) (vf) \right] Q du dv dw.$$

Schreiben wir

$$\iiint u Q f(u, v, w) du dv dw = \overline{uQ} \text{ usw.},$$

so daß \overline{uQ} der Mittelwert von uQ über alle Moleküle in der Nachbarschaft des Punktes x, y, z ist, so kann der Ausdruck (627) auf die Form

$$(628) \quad dx dy dz dt \left[\frac{\partial}{\partial x} (v\overline{uQ}) + \frac{\partial}{\partial y} (v\overline{vQ}) + \frac{\partial}{\partial z} (v\overline{wQ}) \right]$$

gebracht werden.

Eine zweite Ursache für eine Änderung in ΣQ ist die Wirkung äußerer Kräfte auf die Moleküle. Für irgend ein Einzelmolekül haben wir

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \frac{\partial Q}{\partial u} \frac{du}{dt} + \frac{\partial Q}{\partial v} \frac{dv}{dt} + \frac{\partial Q}{\partial w} \frac{dw}{dt} = \frac{1}{m} \left(X \frac{\partial Q}{\partial u} + Y \frac{\partial Q}{\partial v} + Z \frac{\partial Q}{\partial w} \right),$$

worin X, Y, Z die Komponenten der äußeren Kraft sind, die auf das Molekül wirkt, so daß in der Zeit dt der Gesamtwert von ΣQ einen Zuwachs

$$(629) \quad dx dy dz dt \frac{v}{m} \left[X \left(\frac{\partial \overline{Q}}{\partial u} \right) + Y \left(\frac{\partial \overline{Q}}{\partial v} \right) + Z \left(\frac{\partial \overline{Q}}{\partial w} \right) \right]$$

erfährt, wo wiederum der Strich über einer Größe einen Mittelwert über alle Moleküle anzeigt.

Schließlich kann ΣQ durch Zusammenstöße zwischen den Molekülen geändert werden. Ist Q irgend eine von den Größen, die wir früher mit $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_5$ bezeichnet haben, nämlich die Masse, Energie und die drei Komponenten der Bewegungsgröße eines Moleküls, dann gibt es keine solche Änderung, ist jedoch Q eine andere Funktion der Geschwindigkeiten, so werden solche

Änderungen eintreten. Allgemein wollen wir den Zuwachs von ΣQ , der in dem Element $dx dy dz$ durch Zusammenstöße in der Zeit dt verursacht wird, mit

$$(630) \quad dx dy dz dt \Delta Q$$

bezeichnen.

Die Ausdrücke (628), (629) und (630) enthalten nun den Effekt aller möglichen Änderungen in ΣQ . Der Wert von ΣQ jedoch ist durch den Ausdruck (626) gegeben, so daß die Änderung in ΣQ in der Zeit dt gleich sein wird:

$$\frac{d}{dt}(v\bar{Q}) dx dy dz dt.$$

Vergleichen wir die zwei verschiedenen Werte, die wir für diese Änderung erhalten haben, so haben wir

$$(631) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{d}{dt}(v\bar{Q}) &= - \left[\frac{\partial}{\partial x}(v\bar{u}\bar{Q}) + \frac{\partial}{\partial y}(v\bar{v}\bar{Q}) + \frac{\partial}{\partial z}(v\bar{w}\bar{Q}) \right] \\ &+ \frac{v}{m} \left[X \left(\frac{\partial \bar{Q}}{\partial u} \right) + Y \left(\frac{\partial \bar{Q}}{\partial v} \right) + Z \left(\frac{\partial \bar{Q}}{\partial w} \right) \right] + \Delta Q. \end{aligned} \right.$$

312. Setzen wir in dieser Gleichung $Q = 1$, so daß $\bar{Q} = 1$, dann wird aus der Gleichung

$$(632) \quad \left\{ \begin{aligned} \frac{dv}{dt} &= - \left[\frac{\partial}{\partial x}(v\bar{u}) + \frac{\partial}{\partial y}(v\bar{v}) + \frac{\partial}{\partial z}(v\bar{w}) \right] \\ &= - \left[\frac{\partial}{\partial x}(v u_0) + \frac{\partial}{\partial y}(v v_0) + \frac{\partial}{\partial z}(v w_0) \right], \end{aligned} \right.$$

also die Kontinuitätsgleichung, die wir bereits in Gleichung (409) erhalten haben.

Multiplizieren wir beide Seiten dieser Gleichung mit \bar{Q} und subtrahieren sie von den entsprechenden Seiten von Gleichung (631), so erhalten wir als neue Form für die allgemeine Gleichung

$$(633) \quad v \frac{d\bar{Q}}{dt} = \Sigma \left[\bar{Q} \frac{\partial}{\partial x}(v u_0) - \frac{\partial}{\partial x}(v u \bar{Q}) + \frac{v}{m} X \left(\frac{\partial \bar{Q}}{\partial u} \right) \right] + \Delta Q,$$

wo Σ eine Summation in bezug auf x, y, z bezeichnet.

313. Schreiben wir nun

$$u = u_0 + \mathbf{u} \text{ usw.},$$

so daß u , v , w die Komponenten der Molekulargeschwindigkeit sind, dann ist

$$\bar{u} = u_0, \quad \bar{v} = 0, \quad \overline{uQ} = \overline{u_0Q} + \overline{uQ} = u_0\bar{Q} + \overline{uQ}$$

und daher

$$\begin{aligned} \bar{Q} \frac{\partial}{\partial x} (v u_0) - \frac{\partial}{\partial x} (v \overline{uQ}) &= \bar{Q} \frac{\partial}{\partial x} (v u_0) - \frac{\partial}{\partial x} (v u_0 \bar{Q}) \\ &\quad - \frac{\partial}{\partial x} (v \overline{uQ}) = -v u_0 \frac{\partial \bar{Q}}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} (v \overline{uQ}). \end{aligned}$$

Drückt man nun Q als Funktion von u_0 , u usw. aus, so ist

$$\frac{\partial Q}{\partial u} = \frac{\partial Q}{\partial (u_0 + u)} = \frac{\partial Q}{\partial u_0},$$

so daß

$$\left(\frac{\partial \bar{Q}}{\partial u} \right) = \left(\frac{\partial \bar{Q}}{\partial u_0} \right) = \frac{\partial \bar{Q}}{\partial u_0}.$$

Machen wir diese Einsetzungen, so wird aus Gleichung (633)

$$(634) \quad v \frac{dQ}{dt} = \sum \left[-v u_0 \frac{\partial \bar{Q}}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} (v \overline{uQ}) + \frac{v}{m} X \frac{\partial \bar{Q}}{\partial u_0} \right] + \Delta Q,$$

oder wenn wir schließlich schreiben

$$(635) \quad \frac{D}{Dt} = \frac{d}{dt} + u_0 \frac{\partial}{\partial x} + v_0 \frac{\partial}{\partial y} + w_0 \frac{\partial}{\partial z},$$

so daß D/Dt eine Differentiation bedeutet, bei der man einem Gaselement auf seiner Bewegung folgt, erhält die Gleichung die Gestalt

$$(636) \quad v \frac{D\bar{Q}}{Dt} = \sum \left[-\frac{\partial}{\partial x} (v \overline{uQ}) + \frac{v}{m} X \frac{\partial \bar{Q}}{\partial u_0} \right] + \Delta Q.$$

Transportgleichungen für ein einzelnes Gas.

314. Ist nur eine Gasart da, so kann man eine Umformung dieser Gleichung vornehmen. Man setze in Gleichung (636) $Q = u$, dann ist, da nur eine Type von Molekülen da ist, $\Delta Q = 0$. Ferner haben wir $\bar{Q} = u_0$, so daß

$$\frac{\partial \bar{Q}}{\partial u_0} = 1, \quad \frac{\partial \bar{Q}}{\partial v_0} = \frac{\partial \bar{Q}}{\partial w_0} = 0.$$

Ferner ist

$$\begin{aligned} \overline{uQ} &= \overline{u(u + u_0)} = \overline{u^2}, \\ \overline{vQ} &= \overline{v(u + u_0)} = \overline{uv} \quad \text{usw.} \end{aligned}$$

Die Gleichung verwandelt sich nun in

$$(637) \quad v \frac{D u_0}{D t} = - \left[\frac{\partial}{\partial x} (v \bar{u}^2) + \frac{\partial}{\partial y} (v \bar{u} \bar{v}) + \frac{\partial}{\partial z} (v \bar{u} \bar{w}) \right] + \frac{v}{m} X,$$

was mit unserer früheren Bewegungsgleichung (417) identisch ist, und es gibt offenbar zwei ähnliche Gleichungen, die man aus Gleichung (636) erhält, wenn man $Q = v$ bzw. $Q = w$ setzt.

Aus diesen drei Gleichungen und der allgemeinen Gleichung (636) können wir eine Gleichung erhalten, die X, Y, Z nicht enthält und die daher für ein Gas unabhängig von der Wirkung äußerer Kräfte richtig ist. Führen wir die Elimination von X, Y und Z aus, so finden wir, daß diese Gleichung lautet:

$$(638) \quad \left\{ \begin{aligned} & v \left[\frac{D \bar{Q}}{D t} - \frac{\partial \bar{Q}}{\partial u_0} \frac{D u_0}{D t} - \frac{\partial \bar{Q}}{\partial v_0} \frac{D v_0}{D t} - \frac{\partial \bar{Q}}{\partial w_0} \frac{D w_0}{D t} \right] \\ & = \sum \left[- \frac{\partial}{\partial x} (v \bar{u} \bar{Q}) + \frac{\partial \bar{Q}}{\partial u_0} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} (v \bar{u}^2) + \frac{\partial}{\partial y} (v \bar{u} \bar{v}) \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + \frac{\partial}{\partial z} (v \bar{u} \bar{w}) \right\} \right] + \Delta \bar{Q}. \end{aligned} \right.$$

Im allgemeinen wird \bar{Q} eine Funktion von u_0, v_0, w_0 und der Mittelwerte $\bar{u}^2, \bar{u} \bar{v}$ usw. sein. Offenbar ist der Klammerausdruck auf der linken Seite der Wert von $D \bar{Q} / D t$, berechnet unter der Annahme, daß $\bar{u}^2, \bar{u} \bar{v}$ usw. Funktionen der Zeit sind, u_0, v_0, w_0 jedoch unabhängig von der Zeit.

Spezielle Werte von Q .

315. Die eben abgeleitete Gleichung ist die allgemeine Gleichung, die den Transport von Q ausdrückt, wenn nur eine Gasart vorhanden ist. Maxwell benutzt gerade diese Gleichung (638) für die Untersuchung der Erscheinungen der Viskosität und der Wärmeleitung, indem er die Viskosität als einen Transport von Bewegungsgröße und die Wärmeleitung als einen Transport von Energie betrachtet.

Die Werte von Q müssen jedoch für die zwei Erscheinungen verschieden sein, und wir wollen nun untersuchen, welche besonderen Gestalten die Gleichung (638) annimmt, wenn Q die erforderlichen speziellen Werte besitzt.

I. $Q = u^2$.

316. Wir setzen zunächst

$$Q = u^2 = u_0^2 + 2u_0u + u^2.$$

Dann ist

$$\bar{Q} = u_0^2 + u^2$$

und

$$\overline{uQ} = \overline{u^3} + 2u_0\overline{u^2}; \quad \overline{vQ} = \overline{u^2v} + 2u_0\overline{uv} \quad \text{usw.}$$

Aus Gleichung (638) wird nun

$$(639) \left\{ \begin{aligned} v \frac{D}{Dt} (\overline{u^2}) &= - \frac{\partial}{\partial x} \{v u^3 + 2u_0 v \overline{u^2}\} - \frac{\partial}{\partial y} \{v \overline{u^2} v \\ &+ 2u_0 v \overline{uv}\} - \frac{\partial}{\partial z} \{\dots\} + 2u_0 \left\{ \frac{\partial}{\partial x} (v \overline{u^2}) \right. \\ &+ \frac{\partial}{\partial y} (v uv) + \frac{\partial}{\partial z} (v \overline{uw}) \left. \right\} + \Delta u^2 = - \frac{\partial}{\partial x} (v \overline{u^3}) \\ &- \frac{\partial}{\partial y} (v \overline{u^2} v) - \frac{\partial}{\partial z} (v \overline{u^2} w) - 2v \left(\overline{u^2} \frac{\partial u_0}{\partial x} \right. \\ &\left. + \overline{uv} \frac{\partial u_0}{\partial y} + \overline{uw} \frac{\partial u_0}{\partial z} \right) + \Delta u^2. \end{aligned} \right.$$

317. Wir werden diese Gleichung in der vorliegenden genauen Form brauchen, bis wir dazu kommen, die Wärmeleitung zu besprechen. Für andere Probleme kann man eine erste Näherung verwenden, indem man Abweichungen vom Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz vernachlässigt. Wir setzen demgemäß

$$\begin{aligned} \overline{u^2} &= \overline{v^2} = \overline{w^2} = q, \\ \overline{uv} &= \overline{vw} = \overline{wu} = 0. \end{aligned}$$

Die allgemeine Gleichung (638) reduziert sich nun auf die einfachere Form

$$(640) \left\{ \begin{aligned} v \left[\frac{D\bar{Q}}{Dt} - \frac{\partial \bar{Q}}{\partial u_0} \frac{Du_0}{Dt} - \frac{\partial \bar{Q}}{\partial v_0} \frac{Dv_0}{Dt} - \frac{\partial \bar{Q}}{\partial w_0} \frac{Dw_0}{Dt} \right] \\ = \sum \left[- \frac{\partial}{\partial x} (v \overline{uQ}) + \frac{\partial \bar{Q}}{\partial u_0} \frac{\partial}{\partial x} (v q) \right] + \Delta Q, \end{aligned} \right.$$

während die spezielle Gleichung (639) die Gestalt

$$(641) \quad v \frac{Dq}{Dt} = - 2vq \frac{\partial u_0}{\partial x} + \Delta u^2$$

annimmt, und es gelten offenbar zwei ähnliche Gleichungen für u^2 und v^2 .

Nehmen wir nun an, daß die Moleküle punktförmige Kraftzentren sind, so daß ihre einzige kinetische Energie die Translationsenergie ist, dann muß wegen der Erhaltung der Energie $\mathcal{A}(u^2 + v^2 + w^2)$ verschwinden, so daß wir durch Addition der drei Gleichungen vom Typus (641) erhalten:

$$(642) \quad 3 \frac{Dq}{Dt} = -2q \left(\frac{\partial u_0}{\partial x} + \frac{\partial v_0}{\partial y} + \frac{\partial w_0}{\partial z} \right).$$

Durch Elimination von Dq/Dt zwischen dieser und der Gleichung (641) erhalten wir

$$(643) \quad vq \left[2 \frac{\partial u_0}{\partial x} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial u_0}{\partial x} + \frac{\partial v_0}{\partial y} + \frac{\partial w_0}{\partial z} \right) \right] = \mathcal{A}u^2.$$

318. Adiabatische Bewegung. Bei dieser Gelegenheit bemerken wir, daß die Kontinuitätsgleichung (632) in der Form [vgl. Gleichung (635)]

$$\frac{Dv}{Dt} + v \left(\frac{\partial u_0}{\partial x} + \frac{\partial v_0}{\partial y} + \frac{\partial w_0}{\partial z} \right) = 0$$

geschrieben werden kann, und dies gibt kombiniert mit (642)

$$\frac{1}{q} \frac{Dq}{Dt} - \frac{2}{3} \frac{1}{v} \frac{Dv}{Dt} = 0.$$

Integriert man dies, so zeigt sich, daß $\frac{D}{Dt}(qv^{-2/3})$ gleich Null ist, so daß, wenn wir einem Gaselement während seiner Bewegung folgen, $qv^{-2/3}$ konstant bleibt. Der Wert von q ist jedoch $1/3 C^2$ oder p/ρ , so daß dieses Resultat einfach aussagt, daß, wenn wir der Bewegung eines Gaselementes folgen,

$$(644) \quad p \rho^{-5/3} = \text{const}$$

bleiben muß.

Das ist ein Spezialfall des allgemeinen adiabatischen Gesetzes von § 242, den wir erhalten, wenn wir $\gamma = 5/3$ setzen, entsprechend dem Umstand, daß die Moleküle punktförmige Kraftzentren sind, deren Energie zur Gänze Translationsenergie ist.

II. $Q = uv$.

319. Als nächstes setzen wir in Gleichung (640) $Q = uv$. Wir haben

$$\begin{aligned}\bar{Q} &= (\overline{u_0 + \mathbf{u}})(\overline{v_0 + \mathbf{v}}) = u_0 v_0, & \overline{\mathbf{u}Q} &= v_0 q, & \overline{\mathbf{v}Q} &= u_0 q, \\ \overline{\mathbf{w}Q} &= 0, & \frac{d\bar{Q}}{du_0} &= v_0, & \frac{d\bar{Q}}{dv_0} &= u_0, & \frac{d\bar{Q}}{d\mathbf{w}_0} &= 0,\end{aligned}$$

so daß sich Gleichung (640) verwandelt in

$$0 = - \left[\frac{\partial}{\partial x} (v v_0 q) + \frac{\partial}{\partial y} (v u_0 q) \right] + v_0 \frac{\partial}{\partial x} (v q) + u_0 \frac{\partial}{\partial y} (v q) + \mathcal{A}(uv),$$

was nach Vereinfachung liefert

$$(645) \quad v q \left(\frac{\partial v_0}{\partial x} + \frac{\partial u_0}{\partial y} \right) = \mathcal{A}(uv).$$

III. $Q = u(u^2 + v^2 + w^2)$.

320. Schließlich setzen wir in Gleichung (640)

$$Q = u(u^2 + v^2 + w^2) = (u_0 + \mathbf{u})(u_0^2 + v_0^2 + w_0^2 + 2u_0 \mathbf{u} + 2v_0 \mathbf{v} + 2w_0 \mathbf{w} + \mathbf{u}^2 + \mathbf{v}^2 + \mathbf{w}^2),$$

so daß

$$\begin{aligned}\bar{Q} &= u_0(u_0^2 + v_0^2 + w_0^2) + 5u_0 q, \\ \overline{\mathbf{u}Q} &= (3u_0^2 + v_0^2 + w_0^2)q + \mathbf{u}^2(\mathbf{u}^2 + \mathbf{v}^2 + \mathbf{w}^2), & \overline{\mathbf{v}Q} &= 2u_0 v_0 q, \\ & & \overline{\mathbf{w}Q} &= 2u_0 w_0 q,\end{aligned}$$

$$\frac{\partial \bar{Q}}{\partial u_0} = 3u_0^2 + v_0^2 + w_0^2 + 5q, \quad \frac{\partial \bar{Q}}{\partial v_0} = 2u_0 v_0, \quad \frac{\partial \bar{Q}}{\partial w_0} = 2u_0 w_0.$$

Aus dem Maxwell'schen Gesetz findet man leicht, daß

$$\overline{u^2} = \frac{3}{4h^2 m^2} = 3q^2, \quad \overline{u^2 v^2} = \overline{u^2 w^2} = q^2, \quad \overline{u^2(v^2 + w^2)} = 5q^2.$$

Setzen wir daher in Gleichung (640) $Q = u(u^2 + v^2 + w^2)$, so erhalten wir

$$\begin{aligned}5u_0 v \frac{Dq}{Dt} &= - \frac{\partial}{\partial x} \{v(3u_0^2 + v_0^2 + w_0^2 + 5q)q\} - \frac{\partial}{\partial y} (2u_0 v_0 v q) \\ &\quad - \frac{\partial}{\partial z} (2u_0 w_0 v q) + (3u_0^2 + v_0^2 + w_0^2 + 5q) \frac{\partial}{\partial x} (v q) \\ &\quad + 2u_0 v_0 \frac{\partial}{\partial y} (v q) + 2u_0 w_0 \frac{\partial}{\partial z} (v q) + \mathcal{A}u(u^2 + v^2 + w^2) \\ &= -v \left[\frac{\partial}{\partial x} (3u_0^2 + v_0^2 + w_0^2 + 5q) + \frac{\partial}{\partial y} (2u_0 v_0) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial}{\partial z} (2u_0 w_0) \right] + \mathcal{A}u(u^2 + v^2 + w^2).\end{aligned}$$

Setzen wir für Dq/Dt aus Gleichung (642) ein und vereinfachen weiter, so reduziert sich dies auf

$$(646) \quad \left\{ \begin{aligned} & 2q u_0 v \left[2 \frac{\partial u_0}{\partial x} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial u_0}{\partial x} + \frac{\partial v_0}{\partial y} + \frac{\partial w_0}{\partial z} \right) \right] + 2q v_0 v \left(\frac{\partial v_0}{\partial x} + \frac{\partial u_0}{\partial y} \right) \\ & + 2q w_0 v \left(\frac{\partial w_0}{\partial x} + \frac{\partial u_0}{\partial z} \right) + 5q v \frac{\partial q}{\partial x} \\ & = \Delta u (u^2 + v^2 + w^2). \end{aligned} \right.$$

Berechnung von ΔQ .

321. Die verschiedenen erhaltenen Gleichungen hängen von dem Werte von ΔQ ab, was nach Definition gleich ist dem durch Zusammenstöße aller Art verursachten Zuwachs von ΣQ pro Einheit des Volumens und der Zeit. Um ΔQ auszuwerten, müssen wir zu der Dynamik der Zusammenstöße zurückkehren, die wir im einzelnen in den § 279 bis 284 des letzten Kapitels für das allgemeine Kraftgesetz $m_1 m_2 Kr^{-s}$ ausgearbeitet haben.

So wie früher mögen zwei Arten von Molekülen mit den Massen m_1 und m_2 da sein, und es möge ΔQ für das Gas der ersten Art in zwei Teile geteilt sein. Es sei

$$\Delta Q = \Delta_{11} Q + \Delta_{12} Q,$$

wo $\Delta_{11} Q$, $\Delta_{12} Q$ die Änderungen in ΣQ bedeuten, die durch Zusammenstöße mit Molekülen der ersten, beziehungsweise der zweiten Art verursacht werden.

Es bedeute $[Q]$ die Änderung im Werte von Q für ein Molekül der Masse m_1 und den Geschwindigkeitskomponenten u, v, w , die durch einen Zusammenstoß mit einem Molekül von der Masse m_2 und den Geschwindigkeitskomponenten u', v', w' hervorgerufen wird.

Die Anzahl der Zusammenstöße dieser Type ist durch Formel (516) auf S. 268 gegeben. Multiplizieren wir diese mit $[Q]$ und integrieren über alle Zusammenstöße, die in der Zeiteinheit pro Volumeneinheit vorkommen, so finden wir

$$\Delta_{12} Q = \iiint \iiint \iiint \iiint [Q] v_1 v_2 f_1(u, v, w) f_2(u', v', w') du dv dw du' dv' dw' V \rho dp d\varepsilon,$$

worin alle Symbole dieselbe Bedeutung haben wie früher. Benutzen wir den Wert für $p dp d\varepsilon$ aus § 285, so wird daraus

$$(647) \quad \begin{cases} \mathcal{A}_{12}Q = v_1 v_2 \{m_1 + m_2\} K^{s-2} \int \int \int \int \int f_1(u, v, w) f_2(u', v', w') \\ V^{1-\frac{4}{s-1}} J_P du dv dw du' dv' dw', \end{cases}$$

worin gesetzt ist

$$(648) \quad J_P = \int_{\alpha=0}^{\alpha=\infty} \int_{\varepsilon=0}^{\varepsilon=2\pi} [Q] \alpha d\alpha d\varepsilon.$$

Der Wert von Q für irgend einen einzelnen Zusammenstoß folgt sofort aus den Gleichungen des § 284, die in der Form

$$(649) \quad \begin{cases} \bar{u} = u + \frac{m_2}{m_1 + m_2} [2(u' - u) \cos^2 \frac{1}{2} \Theta' \\ + \sqrt{V^2 - (u' - u)^2} \sin \Theta' \cos(\varepsilon - \omega_1)], \end{cases}$$

$$(650) \quad \begin{cases} \bar{v} = v + \frac{m_2}{m_1 + m_2} [2(v' - v) \cos^2 \frac{1}{2} \Theta' \\ + \sqrt{V^2 - (v' - v)^2} \sin \Theta' \cos(\varepsilon - \omega_2)] \end{cases}$$

mit einer analogen Gleichung für \bar{w} geschrieben werden können. Hierin ist ω_1 gleich Null und nur der Symmetrie halber eingeführt, während nach Gleichung (558)

$$(651) \quad \cos \omega_2 = - \frac{(u' - u)(v' - v)}{\sqrt{[V^2 - (u' - u)^2][V^2 - (v' - v)^2]}}$$

und eine ähnliche Gleichung für $\cos \omega_3$ gilt.

Haben wir den Wert von $[Q]$ diesen Gleichungen entnommen, so können wir ohne Schwierigkeit das Integral J_P gemäß Gleichung (648) auswerten.

Das nächste Integral (647) bringt die Verteilungsgesetze f_1, f_2 herein und kann daher im allgemeinen nicht ohne die Kenntnis dieser Verteilungsgesetze ausgewertet werden. Im letzten Kapitel haben wir gesehen, daß die Verteilungsgesetze eine besonders einfache Gestalt im Spezialfall $s = 5$ annehmen.

Das Gesetz der negativen fünften Potenz.

322. Maxwells ursprüngliche Theorie beschränkte sich ausschließlich auf das spezielle Kraftgesetz $s = 5$. Für dieses Gesetz verschwindet der Faktor $V^{1-\frac{4}{s-1}}$ vollständig aus der Gleichung (647) für $\mathcal{A}_{12}Q$, und die Gleichung verwandelt sich in

$$(652) \quad \mathcal{A}_{12}Q = v_1 v_2 \sqrt{(m_1 + m_2)} K \int \int \int \int \int J_P (f_1 du dv dw) (f_2 du' dv' dw').$$

Wir bemerken, daß das Integral auf der rechten Seite einfach der über alle Moleküle der ersten und der zweiten Art gemittelte Wert von J_P ist. Infolge dieser Vereinfachung ist es nicht mehr notwendig, die wahren Ausdrücke für das Verteilungsgesetz einzuführen.

Wir gehen nun daran, die Werte von $\mathcal{A}Q$ für bestimmte Werte von Q auszurechnen, wobei für das Kraftgesetz das spezielle Gesetz der negativen fünften Potenz zugrunde gelegt ist.

Berechnung von $\mathcal{A}u$.

323. Da $\sum u$ bei Zusammenstößen zwischen Molekülen derselben Art unverändert bleibt, ist es klar, daß $\mathcal{A}_{11}u$ verschwinden wird, und wir haben daher $\mathcal{A}u = \mathcal{A}_{12}u$.

Für den Wert $Q = u$ ist $[Q]$ oder $\bar{u} - u$ direkt durch Gleichung (649) gegeben. Berechnen wir J_P nach Gleichung (648), so verschwindet das Glied mit $\cos(\varepsilon - \omega_1)$ bei der Integration nach ε , und es bleibt

$$J_P = 2\pi \int_0^\infty \frac{2m_2}{m_1 + m_2} (u' - u) \cos^2 \frac{1}{2} \Theta' \alpha d\alpha$$

übrig.

Nach Maxwells Vorgang schreiben wir

$$(653) \quad 4\pi \int_0^\infty \cos^2 \frac{1}{2} \Theta' \alpha d\alpha = A_1,$$

worin die Größe A_1 eine reine Zahl ist und identisch mit der Größe, die wir im vorigen Kapitel mit I_1 (5) bezeichnet haben. Maxwell gibt in seiner Originalarbeit Tabellen für die Berechnung von A_1 durch Quadratur an und findet

$$(654) \quad A_1 = 2,6595.$$

Wir haben nun

$$J_P = \frac{m_2}{m_1 + m_2} A_1 (u' - u),$$

und Gleichung (652) liefert unmittelbar

$$(655) \quad \mathcal{A}u = \mathcal{A}_{12}u = \sqrt{v_1 v_2 m_2} \sqrt{\frac{K}{m_1 + m_2}} A_1 (u_{02} - u_{01}),$$

worin u_{02} der Mittelwert von u' über alle Moleküle des zweiten Gases ist und daher die Massengeschwindigkeit des zweiten Gases und ähnlich u_{01} .

Den Wert von Δu benötigen wir für das Problem der Diffusion, bei dem notwendig zwei Gase vorhanden sein müssen. In den übrigen Berechnungen für ΔQ , die wir für die Probleme der Viskosität und der Wärmeleitung brauchen, werden wir annehmen, daß bloß ein Gas vorhanden ist, so daß wir $m_1 = m_2 = m$ setzen können.

Berechnung von Δu^2 und Δuv .

324. Setzen wir $m_1 = m_2$, so finden wir aus Gleichung (649) für den Wert von $[u^2]$ oder $\bar{u}^2 - u^2$

$$[u^2] = \left\{ u + \frac{(u' - u) \cos^2 \frac{1}{2} \Theta'}{1/2 \sqrt{V^2 - (u' - u)^2 \sin^2 \Theta' \cos^2 \epsilon}} \right\}^2 - u^2,$$

woraus wir erhalten [Gleichung (648)]

$$(656) \quad \left\{ \begin{aligned} J_P &= 2\pi \int_0^\infty \left\{ 2u(u' - u) \cos^2 \frac{1}{2} \Theta' + (u' - u)^2 \cos^4 \frac{1}{2} \Theta' \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{8} (V^2 - (u' - u)^2) \sin^2 \Theta' \right\} \alpha d\alpha \\ &= 2\pi \int_0^\infty \left\{ (u'^2 - u^2) \cos^2 \frac{1}{2} \Theta' + \frac{1}{8} [-2(u' - u)^2 \right. \\ &\quad \left. + (v' - v)^2 + (w' - w)^2] \sin^2 \Theta' \right\} \alpha d\alpha. \end{aligned} \right.$$

Gleichung (647) gibt nun

$$(657) \quad \Delta u^2 = 2\pi v^2 \sqrt{2mK} \cdot \frac{1}{4} (-2\bar{u}^2 + \bar{v}^2 + \bar{w}^2) \int_0^\infty \sin^2 \Theta' \alpha d\alpha.$$

Maxwell schreibt

$$(658) \quad \pi \int_0^\infty \sin^2 \Theta' \alpha d\alpha = A_2,$$

was mit dem I_2 (5) des § 291 identisch ist, und findet

$$(659) \quad A_2 = 1,3682.$$

Der Wert von Δu^2 ist nun

$$(660) \quad \Delta u^2 = \frac{1}{2} v^2 \sqrt{2mK} A_2 (-2\bar{u}^2 + \bar{v}^2 + \bar{w}^2).$$

325. Wir benötigen auch noch Δuv , dies jedoch findet man leichter durch Transformation der Achsen als durch direkte Berechnung.

Wir schreiben $lx + my + nz$ anstatt x , so daß wir $lu + mv + nw$ an Stelle von u setzen können. Die linke Seite der Gleichung (660) wird nun

$$l^2 \Delta u^2 + 2lm \Delta u \Delta v + \dots$$

Die Klammer auf der rechten Seite kann geschrieben werden

$$\overline{u^2 + v^2 + w^2} - 3 \overline{u^3}$$

und transformiert sich daher in

$$(l^2 + m^2 + n^2) \{ \overline{u^2 + v^2 + w^2} - 3 \overline{(l u + m v + n w)^2} \}.$$

Wie in § 318 können wir die Koeffizienten von $2lm$ gleichsetzen und erhalten sofort

$$(661) \quad \mathcal{A} u v = -\frac{3}{2} v^2 \sqrt{2 m K A_2} \overline{u v}.$$

Berechnung von $\mathcal{A} \{ u (u^2 + v^2 + w^2) \}$.

326. Um $\mathcal{A} u (u^2 + v^2 + w^2)$ zu berechnen, benötigen wir das vollständige System von drei Gleichungen der Type (649).

Setzen wir $m_1 = m_2$, so wird aus Gleichung (649)

$$(662) \quad \bar{u} = u + a + a' \cos(\varepsilon - \omega_1),$$

worin

$$a = (u' - u) \cos^2 \frac{\Theta'}{2}, \quad a' = \frac{1}{2} \sqrt{V^2 - (u' - u)^2} \sin \Theta'$$

und $\omega_1 = 0$ zu setzen ist. Ähnlich aus den übrigen Gleichungen

$$(663) \quad \bar{v} = v + b + b' \cos(\varepsilon - \omega_2),$$

$$(664) \quad \bar{w} = w + c + c' \cos(\varepsilon - \omega_3),$$

worin b, b' und c, c' aus a, a' durch Ersetzung von u durch v bzw. w erhalten werden, und aus Gleichung (651) und der ihr entsprechenden

$$\cos \omega_2 = \frac{(u' - u)(v' - v)}{4 a' b'} \sin^2 \Theta', \quad \cos \omega_3 = \frac{(u' - u)(w' - w)}{4 a' c'} \sin^2 \Theta'.$$

Quadrieren wir das System der drei Gleichungen (662), (663) und (664) und addieren entsprechende Seiten, so erhalten wir

$$\bar{u}^2 + \bar{v}^2 + \bar{w}^2 = \sum (u + a)^2 + 2 \sum (u + a) a' \cos(\varepsilon - \omega_1) + \sum a'^2 \cos^2(\varepsilon - \omega_1),$$

und daraus

$$\begin{aligned} \bar{u} (\bar{u}^2 + \bar{v}^2 + \bar{w}^2) &= (u + a) \sum (u + a)^2 \\ &+ 2(u + a) \sum (u + a) a' \cos(\varepsilon - \omega_1) + (u + a) \sum a'^2 \cos^2(\varepsilon - \omega_1) \\ &+ a' \cos \varepsilon \sum (u + a)^2 + 2 a' \cos \varepsilon \sum (u + a) a' \cos(\varepsilon - \omega_1) \\ &+ a' \cos \varepsilon \sum a'^2 \cos^2(\varepsilon - \omega_1). \end{aligned}$$

Daher durch Integration nach ε

$$(665) \left\{ \frac{1}{2\pi} \int_0^\varepsilon [u(u^2 + v^2 + w^2)] d\varepsilon = -u \sum u^2 + (u+a) (\sum (u+a)^2 + \frac{1}{2} \sum a'^2) + 2a' \sum (u+a) a' \cos \omega_1. \right.$$

Um dies zu vereinfachen, bemerken wir, daß

$$\sum a a' \cos \omega_1 = 0,$$

$$\begin{aligned} \sum (u+a)^2 &= \sum u^2 + 2 \sum u(u' - u) \cos^2 \frac{1}{2} \Theta' + V^2 \cos^4 \frac{1}{2} \Theta', \\ \frac{1}{2} \sum a'^2 &= \frac{1}{8} \sin^2 \Theta' \sum (V^2 - (u' - u)^2) = V^2 \sin^2 \frac{1}{2} \Theta' \cos^2 \frac{1}{2} \Theta', \end{aligned}$$

so daß

$$\sum (u+a)^2 + \frac{1}{2} \sum a'^2 = \sum u^2 + \sum (u'^2 - u^2) \cos^2 \frac{1}{2} \Theta'.$$

Es ist nun klar, daß die rechte Seite der Gleichung (665) als Summe von zwei Termen ausgedrückt werden kann, die mit $\cos^2 \frac{1}{2} \Theta'$ bzw. $\sin^2 \frac{1}{2} \Theta'$ multipliziert sind. Nach entsprechender Vereinfachung finden wir für diesen Ausdruck den Wert

$$\begin{aligned} &(u' \sum u'^2 - u \sum u^2) \cos^2 \frac{1}{2} \Theta' \\ &+ \frac{1}{4} \sin^2 \Theta' [u (2 \sum u'^2 - \sum u^2 - \sum u u')] \\ &+ u' (2 \sum u^2 - \sum u'^2 - \sum u u'). \end{aligned}$$

Integrieren wir dies nach α und bilden über alle Werte der Geschwindigkeiten das Mittel, so verschwindet die erste Zeile, während wir aus der zweiten und dritten mit Benutzung von Gleichung (647) erhalten

$$\Delta Q = \frac{1}{2} A_2 v^2 \sqrt{2mK} \{4u_0 (\overline{u^2 + v^2 + w^2}) - 2u (\overline{u^2 + v^2 + w^2}) - 2(u_0 \overline{u^2} + v_0 \overline{u v} + w_0 \overline{u w})\}.$$

Ersetzen wir u durch $u_0 + u$ usw., und schreiben wir ferner

$$(666) \quad \eta = \frac{3}{2} \sqrt{2mK} \cdot A_2,$$

so wird aus dieser Gleichung

$$(667) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta u (u^2 + v^2 + w^2) &= \frac{4}{3} \eta v^2 \{u_0 (\overline{u^2} + \overline{v^2} + \overline{w^2}) \\ &- 3(u_0 \overline{u^2} + v_0 \overline{u v} + w_0 \overline{u w}) + 3 \overline{u (u^2 + v^2 + w^2)} \}. \end{aligned} \right.$$

Endgleichungen.

327. Substituieren wir in die Gleichung (643) den Wert von Δu^2 , aus Gleichung (660), so erhalten wir

$$(668) \quad \left\{ \begin{aligned} &\frac{1}{3} \eta v (\overline{v^2} + \overline{w^2} - 2 \overline{u^2}) \\ &= q \left\{ 2 \frac{\partial u_0}{\partial x} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial u_0}{\partial x} + \frac{\partial v_0}{\partial y} + \frac{\partial w_0}{\partial z} \right) \right\}. \end{aligned} \right.$$

Ähnlich erhalten wir durch Einsetzen des Wertes von $\mathcal{A}uv$ aus Gleichung (661) in Gleichung (645)

$$(669) \quad \eta \nu \overline{uv} = -q \left(\frac{\partial v_0}{\partial x} + \frac{\partial u_0}{\partial y} \right),$$

und schließlich bekommen wir durch Einsetzen der Werte von $\mathcal{A}u(u^2 + v^2 + w^2)$, die wir eben erhalten haben, in die Gleichung (646) nach Vereinfachung gemäß den Gleichungen (668) und (669)

$$(670) \quad \frac{2}{3} \eta \nu \overline{u(u^2 + v^2 + w^2)} = -5q \frac{\partial q}{\partial x}.$$

Wir haben nun eine genügende Menge von mathematischem Arbeitsmaterial beisammen und gehen nun daran, die physikalischen Phänomene weiter zu diskutieren.

Relaxationszeit.

328. Wir wollen zunächst ein Gas betrachten, in dem das Verteilungsgesetz anfangs ein anderes ist als das Maxwell'sche. Unsere Gleichungen setzen uns in den Stand zu bestimmen, wie schnell das Gas sich dem stationären Zustand annähert. Wir nehmen den einfachsten Fall her und nehmen an, daß keine Massenbewegung vorhanden ist, so daß $u_0 = v_0 = w_0 = 0$ ist; wir nehmen ferner an, daß innerhalb des Gases überall das gleiche Verteilungsgesetz gelte, so daß $\overline{u^2}, \overline{v^2}, \dots$ im Raume konstant sind. Mit diesen Annahmen wird aus Gleichung (638)

$$(671) \quad \nu \frac{\partial \overline{Q}}{\partial t} = \mathcal{A}Q,$$

was ausdrückt, daß die gesamte Änderung von \overline{Q} durch Zusammenstöße hervorgebracht ist. Setzen wir

$$Q = u^2 - v^2 = \overline{u^2} - \overline{v^2},$$

so haben wir nach Gleichung (660)

$$\mathcal{A}Q = -\frac{3}{2} \nu^2 \sqrt{2mK} \cdot A_2 (\overline{u^2} - \overline{v^2}) = -\eta \nu^2 (\overline{u^2} - \overline{v^2}),$$

was nach Einsetzung in Gleichung (671) liefert

$$(672) \quad \frac{\partial}{\partial t} (\overline{u^2} - \overline{v^2}) = -\eta \nu (\overline{u^2} - \overline{v^2}).$$

Setzen wir analog $Q = uv$ (und setzen in Gleichung (671) den Wert von $\mathcal{L}uv$ gemäß Gleichung (661) ein, so erhalten wir

$$(673) \quad \frac{\partial}{\partial t} (\overline{uv}) = -\eta v (\overline{uv}).$$

$\overline{u^2} - \overline{v^2}$, \overline{uv} , usw. befriedigen also eine Gleichung von der Gestalt

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = -\eta v \Phi,$$

wovon die Lösung lautet

$$\Phi = \Phi_0 e^{-\eta v \Phi},$$

dies bedeutet, daß Φ exponentiell mit der Zeit abnimmt, derart, daß es sich auf das $1/e$ -fache seines ursprünglichen Wertes in einer Zeit $1/\eta v$ reduziert. Diese Zeit wird von Maxwell „Relaxationszeit“ genannt.

Diese Relaxationszeit mißt die Geschwindigkeit, mit der Abweichungen vom Maxwell'schen Verteilungsgesetz abklingen müssen. Ein Blick auf die Gleichungen (674) weiter unten zeigt, daß sie auch die Geschwindigkeit mißt, mit der Ungleichheiten des Druckes abklingen müssen.

Numerische Abschätzungen des Wertes von η gemäß Gleichung (666) lassen sich nicht durchführen, so daß es nicht möglich ist, den absoluten Wert dieser „Relaxationszeit“ zu finden. Wir werden jedoch imstande sein, sie mit den bekannten Werten des Viskositätskoeffizienten zu vergleichen, und werden finden, daß sie sehr klein ist (vgl. § 330).

Viskosität.

329. Wir haben bereits (§ 214) gesehen, daß das System der Druckkräfte in irgend einem Punkte eines Gases gegeben ist durch die Gleichungen

$$(674) \quad \begin{cases} P_{xx} = \rho \overline{u^2} \\ P_{yx} = \rho \overline{uv} \end{cases} \text{ usw.}$$

Um zu diesen Formeln zu gelangen, haben wir in den Gleichungen (420) $\overline{\omega_{xx}} = \overline{\omega_{xy}} = \dots = 0$ gesetzt. Das bedeutet nicht, daß wir die intermolekularen Kräfte vernachlässigen, die umgekehrt mit der fünften Potenz der Entfernung sich ändern, da wir diesen Kräften bereits voll Rechnung getragen haben durch die Annahme, daß zwei Moleküle in einem Zusammenstoß be-

griffen sind, sobald diese Kräfte merklich werden; mit der Vernachlässigung des Kräftesystems ϖ_{xx}, ϖ_{xy} nehmen wir bloß an, daß keine anderen Kräfte existieren als die, welche mit der negativen fünften Potenz der Entfernung variieren.

Wir wollen schreiben

$$(675) \quad p = 1/3 (P_{xx} + P_{yy} + P_{zz}) = 1/3 \varrho (\overline{u^2} + \overline{v^2} + \overline{w^2}),$$

ohne zunächst p eine physikalische Bedeutung zu geben. Wir haben bereits als erste Annäherung angenommen, daß $\overline{u^2} = \overline{v^2} = \overline{w^2} = q$ sei, so daß $p = \varrho q$ und wir nun q durch p/ϱ ersetzen können.

Aus Gleichung (668) haben wir

$$(676) \quad \begin{cases} P_{xx} = \varrho \overline{u^2} = 1/3 \varrho (\overline{u^2} + \overline{v^2} + \overline{w^2}) - 1/3 \varrho (\overline{v^2} + \overline{w^2} - 2 \overline{u^2}) \\ = p - \frac{p}{\eta \nu} \left\{ 2 \frac{\partial u_0}{\partial x} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial u_0}{\partial x} + \frac{\partial v_0}{\partial y} + \frac{\partial w_0}{\partial z} \right) \right\}, \end{cases}$$

und ähnlich aus Gleichung (669)

$$(677) \quad P_{yx} = \varrho \overline{uv} = - \frac{p}{\eta \nu} \left(\frac{\partial v_0}{\partial x} + \frac{\partial u_0}{\partial y} \right).$$

Diese Druckkräfte stimmen genau mit denen überein, die die Komponenten des Druckes in einem viskösen Gase angeben [vgl. Gleichungen (593) und (594) des § 298], wenn wir p mit dem hydrostatischen Druck identifizieren und annehmen, daß κ , der Viskositätskoeffizient, gegeben ist durch

$$(678) \quad \kappa = \frac{p}{\eta \nu}.$$

Geben wir p seinen üblichen Wert νRT , so wird daraus

$$(679) \quad \kappa = \frac{RT}{\eta},$$

so daß man findet, daß κ unabhängig von der Dichte und direkt proportional der Temperatur ist.

330. Die physikalische Diskussion dieser und anderer Gleichungen, die man aus der Maxwell'schen Theorie erhält, heben wir uns für ein späteres Kapitel auf. Wir bemerken jedoch im Vorübergehen, daß uns Gleichung (679) in den Stand setzt, den Wert von η und daher der Relaxationszeit abzuleiten, wenn κ bekannt ist.

So ist z. B. der Wert von κ für Luft von 0°C gleich 0,000172 und $RT = 3,69 \cdot 10^{-14}$, so daß $\eta = 2,15 \cdot 10^{-10}$ und die Relaxationszeit gleich ist

$$\frac{1}{\eta \nu} = \frac{1}{6 \cdot 10^9} \text{ sec.}$$

Sie ist, wie zu erwarten war, vergleichbar mit der Zeit zum Beschreiben einer freien Weglänge.

Wärmeleitung.

331. Summieren wir drei Gleichungen vom Typus (639), jede multipliziert mit m , so erhalten wir

$$(680) \quad \left\{ \begin{aligned} \varrho \frac{D\bar{Q}}{Dt} &= \sum \left[-\frac{\partial}{\partial x} \{ \varrho \overline{u(u^2 + v^2 + w^2)} \} \right. \\ &\quad \left. - 2\varrho \left(\bar{u}^2 \frac{\partial u_0}{\partial x} + \bar{u}\bar{v} \frac{\partial u_0}{\partial y} + \bar{u}\bar{w} \frac{\partial u_0}{\partial z} \right) \right], \end{aligned} \right.$$

worin $Q = u^2 + v^2 + w^2$.

Das ist die Transportgleichung für Q ; sie ist daher die Transportgleichung der Energie und das ist in der kinetischen Theorie die Wärmeleitung.

Schreiben wir $\overline{u^2 + v^2 + w^2} = 3q$, so wird die linke Seite gleich $3\varrho \frac{Dq}{Dt}$. Was das erste Glied auf der rechten Seite anlangt, so haben wir gemäß Gleichung (670)

$$\overline{\varrho u(u^2 + v^2 + w^2)} = -\frac{15mq}{2\eta} \frac{\partial q}{\partial x},$$

die übrigen Glieder auf der rechten Seite, die $\bar{u}^2, \bar{u}\bar{v}, \dots$ enthalten, sind durch die Gleichungen (676) und (677) gegeben. Setzen wir diese Werte in Gleichung (680) ein, so erhalten wir

$$(681) \quad \left\{ \begin{aligned} 3\varrho \frac{Dq}{Dt} &= \sum \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{15mq}{2\eta} \frac{\partial q}{\partial x} \right) - 2q\varrho \left(\frac{\partial u_0}{\partial x} + \frac{\partial v_0}{\partial y} + \frac{\partial w_0}{\partial z} \right) \\ &\quad + \frac{4mq}{\eta} \left\{ \left(\frac{\partial u_0}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v_0}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial w_0}{\partial z} \right)^2 \right\} \\ &\quad - \frac{4mq}{3\eta} \left(\frac{\partial u_0}{\partial x} + \frac{\partial v_0}{\partial y} + \frac{\partial w_0}{\partial z} \right) \\ &\quad + \frac{2mq}{\eta} \sum \left(\frac{\partial w_0}{\partial y} + \frac{\partial v_0}{\partial z} \right)^2. \end{aligned} \right.$$

In Gleichung (642) erhielten wir einen Wert für Dq/Dt unter der Annahme, daß das Maxwell'sche Gesetz in jedem Punkte richtig sei. Die vorliegende Gleichung ist die Verallgemeinerung von Gleichung (642) für den allgemeineren Fall, wo nicht angenommen ist, daß das Maxwell'sche Gesetz zutrifft.

Ist keine Massenbewegung vorhanden ($u_0 = v_0 = w_0 = 0$), so reduziert sich die Gleichung auf

$$3\varrho \frac{dq}{dt} = \sum \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{15mq}{2\eta} \frac{\partial q}{\partial x} \right),$$

und da $mq = m\bar{u}^2 = RT$ ist, ist dies die Wärmeleitungsgleichung in einem ruhenden Gase. Durch Vergleich mit der Fourierschen Gleichung der Wärmeleitung

$$C_v \varrho \frac{dT}{dt} = \sum \frac{\partial}{\partial x} \left(\vartheta \frac{dT}{dx} \right)$$

erhalten wir für den Koeffizienten der Wärmeleitung den Wert

$$(682) \quad \vartheta = \frac{5mq}{2\eta} C_v = \frac{5RT}{2\eta} C_v$$

oder, indem wir den Viskositätskoeffizienten κ aus Gleichung (679) einführen,

$$(683) \quad \vartheta = \frac{5}{2} \kappa C_v^{\frac{1}{2}}.$$

Die physikalische Bedeutung dieser Gleichung wird später diskutiert werden.

Energie.

332. Setzen wir die gefundenen Werte von ϑ , κ usw. ein, so finden wir, daß Gleichung (681) die Gestalt

$$\begin{aligned} \varrho C_v \frac{DT}{Dt} = & \sum \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \vartheta \frac{\partial T}{\partial x} \right\} - \frac{2}{3} \varrho C_v \left(\frac{\partial u_0}{\partial x} + \frac{\partial v_0}{\partial y} + \frac{\partial w_0}{\partial z} \right) \\ & + \frac{\kappa}{J} \left[2 \sum \left(\frac{\partial u_0}{\partial x} \right)^2 + \sum \left(\frac{\partial w_0}{\partial y} + \frac{\partial v_0}{\partial z} \right)^2 \right. \\ & \left. - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial u_0}{\partial x} + \frac{\partial v_0}{\partial y} + \frac{\partial w_0}{\partial z} \right)^2 \right] \end{aligned}$$

annimmt.

¹⁾ Maxwell gab infolge eines Rechenfehlers den numerischen Faktor gleich $\frac{5}{3}$ anstatt $\frac{5}{2}$ an. Der Irrtum wurde von Boltzmann und Poincaré aufgewiesen.

Offenbar ist das Glied auf der linken Seite der Zuwachs der Wärmeenergie eines Gaselements. Auf der rechten Seite stellt das erste Glied den Zuwachs an Wärme dar, den die gewöhnliche Physik der Wärmeleitung zuschreibt, das zweite Glied kommt durch adiabatische Expansion oder Kompression zustande und das dritte Glied schreibt die gewöhnliche Physik der Wirkung der Viskosität zu; in der Tat ist es einfach die doppelte „Zerstreuungsfunktion“ der Reibungsbewegung¹⁾.

In der kinetischen Theorie jedoch sind Wärmeleitung, Temperaturänderung infolge adiabatischer Bewegung und „durch Reibung hervorgerufener Wärme“ alle in gleicher Weise in dem Energietransport durch die Moleküle enthalten, so daß in der kinetischen Theorie die eben abgeleitete Gleichung nicht mehr ausdrückt, als die Erhaltung der Energie.

Diffusion.

333. In § 312 erhielten wir die allgemeine Gleichung (633)

$$(684) \quad v \frac{d\bar{Q}}{dt} = \sum \left[\bar{Q} \frac{\partial}{\partial x} (v\bar{u}) - \frac{\partial}{\partial x} (v\bar{u}\bar{Q}) + \frac{v}{m} X \left(\frac{\partial \bar{Q}}{\partial u} \right) \right] + \Delta Q,$$

worin Σ Summation in bezug auf die drei Koordinatenachsen x, y, z bedeutet.

Diese Gleichung kann man benutzen, um den Wert des Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Wir nehmen an, daß zwei Gasarten vorhanden seien, die durch die Indizes 1 und 2 unterschieden werden sollen, und wir nehmen an, daß diese ineinander in einer Richtung parallel zur x -Achse diffundieren. Es wird für jede Gasart eine Gleichung von der Gestalt (684) geben.

Wir können annehmen, daß keine äußeren Kräfte angreifen, so daß in Gleichung (684) $X = 0$. Wir können ferner annehmen, daß die Diffusion so langsam erfolgt, daß Quadrate der Massengeschwindigkeit vernachlässigt werden können, und, da die Bewegung vollkommen parallel zur x -Achse ist, so können wir

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial z} = 0 \text{ setzen.}$$

Mit diesen Vereinfachungen reduziert sich Gleichung (684) auf

$$v \frac{d\bar{Q}}{dt} = \bar{Q} \frac{\partial}{\partial x} (v\bar{u}) - \frac{\partial}{\partial x} (v\bar{u}\bar{Q}) + \Delta Q.$$

¹⁾ Siehe Lamb, Hydrodynamik.

Wir setzen in dieser Gleichung $Q = u$, so daß $\bar{Q} = u_0$, gleich der Massengeschwindigkeit parallel zu Ox ist. Vernachlässigen wir u_0^2 , so können wir ferner setzen

$$\overline{uQ} = \bar{u}^2 = \bar{u}^2 = \frac{1}{2hm}.$$

Da h , das die Temperatur mißt, nach Voraussetzung nicht mit x variiert, reduziert sich $\frac{\partial}{\partial x}(v\overline{uQ})$ auf $\frac{1}{2hm} \frac{\partial v}{\partial x}$. Das Glied $\bar{Q} \frac{\partial}{\partial x}(v\bar{u})$ wird gleich $u_0 \frac{\partial}{\partial x}(vu_0)$, und dies kann vernachlässigt werden, da es von der zweiten Ordnung klein ist. Ferner wird bei der stationären Bewegung das Zeitdifferential verschwinden, und die Gleichung reduziert sich auf

$$(685) \quad \frac{1}{2hm} \frac{\partial v}{\partial x} = \mathcal{A}u.$$

Der Wert von $\mathcal{A}u$ ist nicht Null, da Zusammenstöße mit Molekülen der zweiten Art das Gesamtmoment des ersten Gases verändern. In Gleichung (655) erhielten wir den Wert von $\mathcal{A}u$ für das erste Gas in der Form

$$\mathcal{A}u = v_1 v_2 m_2 \sqrt{\frac{K}{m_1 + m_2}} \cdot A_1(u_{02} - u_{01}),$$

wo u_{01} , u_{02} die Werte von u_0 für das erste, bzw. das zweite Gas sind. Durch Einsetzung dieses Wertes für $\mathcal{A}u$ liefert Gleichung (685) für das erste und zweite Gas Gleichungen, die in die Gestalt

$$(686) \quad \frac{\partial v_1}{\partial x} = - \frac{\partial v_2}{\partial x} = 2h v_1 v_2 m_1 m_2 \sqrt{\frac{K}{m_1 + m_2}} A_1(u_{02} - u_{01})$$

gebracht werden können.

334. Die Gleichgewichtsgleichung in dem Gase lautet $\frac{\partial p}{\partial x} = 0$

oder $\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{v_1 + v_2}{2h} \right) = 0$, woraus wir ableiten

$$(687) \quad \frac{\partial v_1}{\partial x} = - \frac{\partial v_2}{\partial x}.$$

Damit der Druck auch in der Folge Gleichgewicht halte, muß $v_1 + v_2$ in allen Punkten des Gases die ganze Zeit über konstant bleiben. Es muß also der Gesamtfluß der Moleküle durch irgend eine Ebene gleich Null sein, und dies bedingt, daß

$$(688) \quad v_1 u_{01} + v_2 u_{02} = 0.$$

Der Strom der Moleküle der ersten Art pro Flächeneinheit und Zeiteinheit, nämlich $v_1 u_{01}$, ist jedoch gleich $-\mathfrak{D}_{12} \frac{\partial v_1}{\partial x}$, wo \mathfrak{D}_{12} den Koeffizienten der Diffusion des ersten Gases in das zweite darstellt (vgl. § 412). Ähnlich ist offenbar

$$(689) \quad v_2 u_{02} = -\mathfrak{D}_{21} \frac{\partial v_2}{\partial x},$$

woraus mit Hilfe der Gleichungen (687) und (688) folgt, daß \mathfrak{D}_{12} und \mathfrak{D}_{21} gleich sein müssen: es gibt nur einen gegenseitigen Diffusionskoeffizienten zwischen den beiden Gasen.

Anstatt \mathfrak{D}_{21} in der unsymmetrischen Form der Gleichung (689) auszudrücken, können wir es mit Hilfe der Gleichungen (689) und (688) in der Form

$$(690) \quad \mathfrak{D}_{12} \frac{\partial v_1}{\partial x} (v_1 + v_2) = -v_1 u_{01} (v_1 + v_2) = v_1 v_2 (u_{02} - u_{01})$$

in symmetrische Form ausdrücken.

Vergleichen wir die soeben abgeleitete Gleichung mit der Gleichung (686), die wir aus der Dynamik der Zusammenstöße erhalten hatten, so finden wir sofort

$$(691) \quad \mathfrak{D}_{12} = \frac{1}{2 h m_1 m_2 A_1 (v_1 + v_2)} \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{K}}.$$

Für die Diffusion eines einzelnen Gases in sich selbst wird daraus

$$(692) \quad \mathfrak{D} = \frac{1}{h \rho A_1 \sqrt{2 m K}} = \frac{3 A_2}{2 h \rho A_1 \eta},$$

worin η aus Gleichung (666) eingeführt ist. Führen wir ferner den durch $\kappa = \frac{1}{2 h \eta}$ gegebenen Viskositätskoeffizienten ein, so erhalten wir für den Diffusionskoeffizienten

$$(693) \quad \mathfrak{D} = \frac{3 A_2 \kappa}{A_1 \rho}$$

oder, indem wir Maxwells bereits angegebene Werte für A_1 und A_2 benutzen:

$$(694) \quad \mathfrak{D} = 1,5043 \frac{\kappa}{\rho}.$$

Die physikalische Diskussion dieser Gleichungen heben wir uns für das 13. Kapitel auf.

Allgemeineres Kraftgesetz.

335. Wie bereits erwähnt, wurde die soeben auseinandergesetzte Maxwell'sche Theorie, die sich bloß auf fiktive Moleküle anwenden läßt, die sich nach dem Gesetz r^{-5} abstoßen, von Chapman¹⁾ auf den allgemeinen Fall von Molekülen ausgedehnt, die sich nach dem Gesetz r^{-s} abstoßen. Chapman's Überlegungen sind jedoch leider zu lang, um hier selbst im Auszug wiedergegeben zu werden, es sollen jedoch einige der interessanteren Punkte angemerkt werden.

Die Hauptschwierigkeit konzentriert sich, wie aus dem vorhin Gesagten bereits klar geworden sein wird, um den Umstand, daß der Faktor $V^{1-\frac{4}{s-1}}$ in Gleichung (647) für alle Werte von s mit Ausnahme von $s = 5$ stehenbleibt. Demnach ist es notwendig, ein bestimmtes Verteilungsgesetz $f(u, v, w)$ anzunehmen, bevor die Größe \mathcal{A}_1, Q nach Gleichung (647) ausgewertet werden kann. Der Wert von $f(u, v, w)$ kann nicht von der speziellen Wahl der Achsen abhängen, so daß f notwendig in bezug auf orthogonale Transformationen der Achsen x, y, z invariant sein muß. Nun sind die einzigen möglichen Invarianten

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

$$\varepsilon = \frac{\partial u_0}{\partial x} + \frac{\partial v_0}{\partial y} + \frac{\partial w_0}{\partial z}$$

$$\zeta = \left(u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y} + w \frac{\partial}{\partial z} \right) h$$

$$\eta = u^2 \frac{\partial u_0}{\partial x} + v^2 \frac{\partial v_0}{\partial y} + w^2 \frac{\partial w_0}{\partial z} + \mathbf{v} \mathbf{w} \left(\frac{\partial w_0}{\partial y} + \frac{\partial v_0}{\partial z} \right) + \dots$$

und andere, die zweite Ableitungen nach x, y, z enthalten. Für Gase, in denen die Temperatur- und Dichtegradienten klein sind, können diese zweiten Ableitungen vernachlässigt werden, in der Tat findet man, daß die gewöhnliche Annahme, daß bestimmte Koeffizienten der Viskosität, Wärmeleitung und Diffusion existieren, die Voraussetzung enthält, daß alle Ableitungen von der zweiten und höheren Ordnungen vernachlässigbar seien. Es ist also erlaubt, für den Anfang eine Geschwindigkeitsverteilung von der Form

$$f(u, v, w) = F_1(c^2) + \varepsilon F_2(c^2) + \zeta F_3(c^2) + \eta F_4(c^2)$$

anzunehmen.

¹⁾ Phil. Trans. **216** A, 279 (1915). Siehe auch Fußnote zu Seite 279.

Dies hat offenbar die bereits in § 309 erhaltene allgemeine Form. Chapman entwickelt F_1, F_2, F_3, F_4 nach Potenzen von c^2 und berechnet die Werte von $\mathcal{A}_{1,2}\alpha$ für verschiedene Werte von Q aus der Gleichung (647). Die Einsetzung dieser Werte in die Gleichung (631) führt zu einem Gleichungssystem, das die Koeffizienten in den Reihen F_1, F_2, F_3, F_4 bestimmt, und die darauf folgende Entwicklung ist in allem Wesentlichen der soeben dargestellten Maxwell'schen ähnlich.

Die numerischen Resultate, die von Chapman erzielt wurden, werden im 11. bis 13. Kapitel dargelegt und diskutiert.

10. Kapitel.

Die freie Weglänge.

336. In den zwei vorangehenden Kapiteln haben wir gesehen, wie Probleme der Viskosität, der Wärmeleitung der Diffusion usw. auf ein Problem der Dynamik der Zusammenstöße zurückgeführt werden können. Wir werden in den folgenden Kapiteln sehen, wie dieselben Probleme durch eine Untersuchung derjenigen Probleme behandelt werden können, die mit der freien Weglänge verbunden sind. Aus diesem und anderen Gründen ist das vorliegende Kapitel den Problemen gewidmet, die mit der freien Weglänge in einem Gase zusammenhängen, wobei wir für diesen Zweck annehmen, daß die Moleküle elastische Kugeln sind.

Mittlere freie Weglänge.

337. In § 33 stellten wir eine Berechnung der mittleren, freien Weglänge in einem Gase an. Wir werden nun eine detailliertere Untersuchung angeben, die sich auf die freie Weglänge von Molekülen in einem Gasgemisch anwenden läßt, wobei die Moleküle der verschiedenen Gase verschiedene Größen haben, und wir werden gleichzeitig die Beziehung zwischen der Geschwindigkeit eines Moleküls und seiner wahrscheinlichen freien Weglänge untersuchen.

Wir setzen fest, daß die Konstanten der Moleküle der verschiedenen Typen durch Indizes unterschieden werden sollen, indem jene der ersten Type Eins als Index haben sollen ($\nu_1, m_1, \sigma_1, \dots$) usw.

Wir werden ein System von Symbolen zur Bezeichnung der Abstände der Mittelpunkte zweier Moleküle verschiedener Art im Moment des Zusammenstoßes brauchen. Wir wollen schreiben S_{11}, S_{12}, S_{23} usw., so daß S_{pq} die Entfernung der Mittelpunkte zweier Moleküle vom Typus p, q im Moment des Zusammenstoßes ist. Offenbar ist

$$(695) \quad S_{12} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2), \quad S_{11} = \sigma_1, \quad \text{usw.}$$

Mittlere freie Weglänge nach Maxwell.

338. Wie in dem Ausdruck (48) ist die Zahl der Zusammenstöße pro Zeiteinheit zwischen Molekülen vom Typus 1 und 2, die den Klassen A bzw. B angehören, (S. 25) gleich

$$(696) \quad v_1 v_2 f_1(u, v, w) f_2(u', v', w') V S_{12}^2 \cos \Theta du dv dw du' dv' dw' d\omega,$$

wo V die Relativgeschwindigkeit und $d\omega$ das Element mit festem Winkel ist, innerhalb dessen die Zentrallinie liegen muß.

Ersetzen wir f_1, f_2 durch die dem stationären Zustand zukommenden Werte, und führen wir die Integration nach $d\omega$ aus, so finden wir die Anzahl der Stöße pro Zeiteinheit

$$(697) \quad \pi v_1 v_2 \left(\frac{h^3 m_1^{3/2} m_2^{3/2}}{\pi^3} e^{-h(m_1 c^2 + m_2 c^2)} \right) V S_{12}^2 du dv dw du' dv' dw',$$

ein Ausdruck, der dem Ausdruck (50) genau analog ist, den wir vorher erhalten hatten.

Wir wollen nun die Geschwindigkeitskomponenten u, v, w, u', v', w' durch neue Variable $\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}, \alpha, \beta, \gamma$ ersetzen, die gegeben sind durch

$$(698) \quad \mathbf{u} = \frac{m_1 u + m_2 u'}{m_1 + m_2} \quad \text{usw.}; \quad \alpha = u' - u \quad \text{usw.},$$

so daß $\mathbf{u}, \mathbf{v}, \mathbf{w}$ die Geschwindigkeitskomponenten des Schwerpunktes der zwei Moleküle und α, β, γ wie üblich die Komponenten der Relativgeschwindigkeit V sind. Wir können setzen

$$\mathbf{u}^2 + \mathbf{v}^2 + \mathbf{w}^2 = \mathbf{c}^2, \quad \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = V^2,$$

woraus folgt

$$m_1 c^2 + m_2 c'^2 = (m_1 + m_2) \mathbf{c}^2 + \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} V^2.$$

Wir finden sofort

$$\frac{\partial(\mathbf{u}, \alpha)}{\partial(u, u')} = 1,$$

so daß $du du' = d\mathbf{u} d\alpha$ und der Ausdruck (697) ersetzt werden kann durch

$$(699) \quad \left\{ \begin{array}{l} \pi v_1 v_2 \left(\frac{h^3 m_1^{3/2} m_2^{3/2}}{\pi^3} e^{-h \left[(m_1 + m_2) c^2 + \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} V^2 \right]} \right) \\ V S_{12}^2 d\mathbf{u} d\mathbf{v} d\mathbf{w} d\alpha d\beta d\gamma. \end{array} \right.$$

339. Bei der Integration über alle möglichen Richtungen im Raume für die Geschwindigkeit \mathbf{c} des Schwerpunktes können wir $d\mathbf{u} d\mathbf{v} d\mathbf{w}$ durch $4\pi c^2 d\mathbf{c}$ ersetzen, während wir analog bei der Integration über alle möglichen Richtungen von V , $d\alpha d\beta d\gamma$ durch $4\pi V^2 dV$ ersetzen können. Demnach erhalten wir für die Zahl der Zusammenstöße pro Volumeneinheit und Zeiteinheit, für die \mathbf{c} , V zwischen bestimmten engen Grenzen $d\mathbf{c}$, dV liegen,

$$(700) \quad 16 v_1 v_2 h^3 m_1^{3/2} m_2^{3/2} S_{12}^2 e^{-h \left[(m_1 + m_2) c^2 + \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} V^2 \right]} c^2 V^3 d\mathbf{c} dV.$$

Integrieren wir von $\mathbf{c} = 0$ bis $\mathbf{c} = \infty$, so finden wir die Zahl der Zusammenstöße, für die V zwischen V und $V + dV$ liegt:

$$(701) \quad 4 v_1 v_2 \sqrt{\frac{\pi h^3 m_1^3 m_2^3}{(m_1 + m_2)^3}} S_{12}^2 e^{-\frac{h m_1 m_2}{m_1 + m_2} V^2} V^3 dV,$$

und integrieren wir dies wiederum von $V = 0$ bis $V = \infty$, so finden wir die Gesamtzahl der Zusammenstöße pro Volumeneinheit in der Zeiteinheit zwischen Molekülen vom Typus 1 und 2 gleich

$$(702) \quad 2 v_1 v_2 S_{12}^2 \sqrt{\frac{\pi}{h} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}.$$

340. Diese Formel liefert die Zahl der freien Wege der v_1 Moleküle der ersten Gattung pro Volumeneinheit, die pro Zeiteinheit durch Moleküle der zweiten Gattung begrenzt werden. Läßt man den Unterschied zwischen den beiden Molekültypen fallen, so führt dies auf den doppelten Ausdruck (53) zurück, den wir bereits früher gefunden hatten; den Grund für das Auftreten des multiplikativen Faktors 2 haben wir bereits auf S. 47 erklärt.

Der Ausdruck (702), dividiert durch v_1 , stellt die mittlere Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes für ein Molekül vom Typus 1 mit einem Molekül vom Typus 2 pro Zeiteinheit dar.

Daher ist die gesamte mittlere Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes pro Zeiteinheit für ein Molekül vom Typus 1 gleich

$$(703) \quad 2 \sum \nu_s S_{1s}^2 \sqrt{\frac{\pi}{h} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_s} \right)}.$$

Das mittlere Zeitintervall zwischen den Zusammenstößen ist offenbar der reziproke Wert davon.

Der Gesamtweg, der von den ν_1 -Molekülen der ersten Art pro Zeiteinheit zurückgelegt wird, ist

$$(704) \quad \nu_1 \bar{c}_1 = \frac{2 \nu_1}{\sqrt{\pi h m_1}},$$

während die Gesamtzahl der freien Weglängen, die von diesen Molekülen beschrieben werden, gleich ist ν_1 mal dem Ausdruck (703). Durch Division findet man für die mittlere freie Weglänge für Moleküle des ersten Typus

$$(705) \quad \lambda_1 = \frac{1}{\pi \sum \nu_s S_{1s}^2 \sqrt{1 + \frac{m_1}{m_s}}}.$$

Ist nur eine Gasart vorhanden, so reduziert sich dies auf die bereits gefundene Formel (56).

Eine andere Berechnung der mittleren freien Weglänge.

341. Es gibt noch einen anderen Weg zur Abschätzung der mittleren freien Weglänge, wie bereits in § 33 angedeutet worden ist. Entsprechend dieser Methode der Berechnung wird nicht angenommen, daß die mittlere freie Weglänge das Mittel über alle Wege ist, die in der Zeiteinheit zurückgelegt werden, sondern das Mittel aus allen Wegen, die von einem gegebenen Augenblick an bis zum nächsten Zusammenstoß beschrieben werden.

Richten wir unsere Aufmerksamkeit auf ein Molekül der ersten Type, das sich mit einer Geschwindigkeit c bewegt. Die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes pro Zeiteinheit mit einem Molekül der zweiten Type, das eine bestimmte Geschwindigkeit c' hat, ist gleich der wahrscheinlichsten Zahl von Molekülen dieser zweiten Art in einem Zylinder von der Basis πS_{12}^2 und der Höhe V , wo V die Relativgeschwindigkeit ist.

Wir nehmen an, daß das zweite Molekül die Geschwindigkeit c' hat. Θ , Φ seien Winkel, die die Richtung dieser Geschwin-

digkeit bestimmen, und zwar Θ der Winkel zwischen dieser Richtung und der Richtung von c und Φ ein Azimut. Die Zahl der Moleküle der zweiten Art pro Volumeneinheit, für die c' , Θ , Φ zwischen bestimmten engen Grenzen $d c'$, $d \Theta$, $d \Phi$ liegen, ist

$$\nu_2 \left(\frac{h m_2}{\pi} \right)^{3/2} e^{-h m_2 c'^2} \sin \Theta d \Theta d \Phi d c'.$$

Als Resultat der Integration nach Φ erhalten wir, indem wir $d \Phi$ durch 2π ersetzen und mit $\pi S_{12}^2 V$ multiplizieren, für die Zahl der Moleküle der zweiten Art, die innerhalb des Zylinders vom Volumen $\pi S_{12}^2 V$ liegen, derart, daß c' , Θ innerhalb eines Bereiches $d c'$, $d \Theta$ liegen:

$$(706) \quad 2 \nu_2 S_{12}^2 \sqrt{\pi h^3 m_2^3} V e^{-h m_2 c'^2} \sin \Theta d \Theta d c'.$$

Wenn c , c' gegeben sind, so hängt der Wert von V von Θ ab, nämlich

$$V^2 = c^2 + c'^2 - 2 c c' \cos \Theta,$$

woraus wir durch Differentiation bei konstantem c c' erhalten:

$$V d V = c c' \sin \Theta d \Theta.$$

Der Ausdruck (706) kann also ersetzt werden durch

$$(707) \quad 2 \nu_2 S_{12}^2 \sqrt{\pi h^3 m_2^3} e^{-h m_2 c'^2} \frac{c'}{c} d c' V^2 d V.$$

Wir integrieren zuerst nach V , indem wir c und c' konstant lassen. Wir haben

$$\int V^2 d V = \frac{1}{3} [V^3],$$

worin die Grenzen für V gleich sind $c + c'$ und $c - c'$, so daß für $c' > c$

$$\int V^2 d V = \frac{2}{3} c (c^2 + 3 c'^2),$$

für $c' < c$

$$\int V^2 d V = \frac{2}{3} c' (c'^2 + 3 c^2).$$

Das Resultat der Integration des Ausdrucks (707) nach V ist also für $c' > c$:

$$(708) \quad \frac{4}{3} \nu_2 S_{12}^2 \sqrt{\pi h^3 m_2^3} e^{-h m_2 c'^2} c' (c^2 + 3 c'^2) d c';$$

für $c' < c$:

$$(709) \quad \frac{4}{3} \nu_2 S_{12}^2 \sqrt{\pi h^3 m_2^3} e^{-h m_2 c'^2} \frac{c'^2}{c} (c'^2 + 3 c^2) d c'.$$

Integrieren wir nun diese Größe nach c' von $c' = 0$ bis $c' = \infty$ (indem wir die entsprechende Form benutzen, je nachdem c' größer oder kleiner als c ist), so erhalten wir für die zusammengesetzte Wahrscheinlichkeit eines Stoßes zwischen einem gegebenen Molekül der ersten Art, das sich mit einer Geschwindigkeit c bewegt, und einem Molekül vom zweiten Typus pro Zeiteinheit

$$(710) \quad \left\{ \begin{aligned} & \frac{4}{3} v_2 S_{12}^2 \sqrt{\pi h^3 m_2^3} \left[\int_c^\infty c' (c^2 + 3c'^2) e^{-h m_2 c'^2} d c' \right. \\ & \left. + \int_0^c \frac{c'^2 (c'^2 + 3c^2)}{c} e^{-h m_2 c'^2} d c' \right]. \end{aligned} \right.$$

342. Das erste der beiden Integrale in der eckigen Klammer kann direkt ausgewertet werden und man findet, daß es gleich ist

$$(2 h m_2 c^2 + 3/2) \frac{e^{-h m_2 c^2}}{h^2 m_2^2}.$$

Das zweite Integral kann nicht in geschlossener Form ausgewertet werden. Ersetzen wir jedoch $h m_2 c'^2$ durch y^2 , so erhält es die Form

$$\frac{1}{c \sqrt{h^5 m_2^5}} \int_0^{c \sqrt{h m_2}} y^2 (y^2 + 3 h m_2 c^2) e^{-y^2} d y,$$

was sich nach weiterer partieller Integration nach y^2 auf

$$\frac{1}{c \sqrt{h^5 m_2^5}} \left\{ - e^{-h m_2 c^2} c \sqrt{h m_2} (2 h m_2 c^2 + 3/4) \right. \\ \left. + 3/4 (2 h m_2 c^2 + 1) \int_0^{c \sqrt{h m_2}} e^{-y^2} d y \right\}$$

zurückführen läßt.

Die Summe der beiden Integrale in dem Ausdruck (710) ist demnach

$$(711) \quad \frac{3}{4 c \sqrt{h^5 m_2^5}} \left[c \sqrt{h m_2} e^{-h m_2 c^2} + (2 h m_2 c^2 + 1) \int_0^{c \sqrt{h m_2}} e^{-y^2} d y \right].$$

Führen wir eine Funktion¹⁾ $\psi(x)$ ein, definiert durch

$$(712) \quad \psi(x) = x e^{-x^2} + (2x^2 + 1) \int_0^x e^{-y^2} dy,$$

so kann der Ausdruck (711) in der Form

$$\frac{3}{4c \sqrt{h^5 m_2^5}} \psi(c \sqrt{h m_2})$$

gestrichen werden und wir finden daher, wenn wir den Ausdruck (710) mit Θ_{12} bezeichnen, für Θ_{12} den Wert

$$(713) \quad \Theta_{12} = \frac{\sqrt{\pi} v_2 S_{12}^3}{h m_2 c} \psi(c \sqrt{h m_2}).$$

Nach dieser Definition ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül der ersten Art, wenn es sich mit der Geschwindigkeit c bewegt, mit einem Molekül der zweiten Art in der Zeit dt zusammenstößt, gleich $\Theta_{12} dt$.

343. Setzen wir an Stelle des Index 2 überall wo er vorkommt 1, so erhalten wir einen Ausdruck Θ_{11} für die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, daß ein Molekül der ersten Art, wenn es sich mit der Geschwindigkeit c bewegt, mit einem anderen Molekül derselben Art zusammenstoße.

Durch Addition erhalten wir die gesamte Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit dafür, daß ein Molekül der ersten Art, das sich mit einer Geschwindigkeit c bewegt, mit einem Molekül irgend einer Art zusammenstoße

$$(714) \quad \sum \Theta_{1s} = \Theta_{11} + \Theta_{12} + \Theta_{13} + \dots$$

In der Zeiteinheit beschreibt das betrachtete Molekül eine Strecke c , es ist daher die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes pro Längeneinheit der Bahn gleich

$$(715) \quad \frac{1}{c} \sum \Theta_{1s}.$$

¹⁾ Der Wert von $\int_0^x e^{-y^2} dy$ kann nicht in einfacherer Form ausgedrückt werden, so daß das durch Gleichung (712) definierte $\psi(x)$ bereits die einfachste Gestalt besitzt. Tabellen zur Berechnung von $\psi(x)$ sind im Anhang B enthalten.

Die mittlere freie Weglänge λ_c für Moleküle der ersten Art, die sich mit einer Geschwindigkeit c bewegen, ist demnach

$$(716) \quad \lambda_c = \frac{c}{\sum \Theta_{1s}}.$$

Freie Weglänge nach Tait.

344. Ist nur eine Gasart vorhanden, so nimmt Gleichung (716) die Gestalt

$$(717) \quad \lambda_c = \frac{c}{\Theta} = \frac{h m c^2}{\sqrt{\pi \cdot \nu \sigma^2 \psi(c \sqrt{h m})}}$$

an und aus dieser Formel können wir ohne Schwierigkeit den Ausdruck von Tait für die mittlere freie Weglänge berechnen, der in § 33 definiert ist. Denn in einem einzigen Gase bewegt sich in irgend einem Augenblick ein Bruchteil

$$\sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} 4 \pi e^{-h m c^2} c^2 d c$$

der gesamten Molekülzahl mit der Geschwindigkeit c , und jedes dazugehörige Molekül wird daher im Mittel eine Strecke c/Θ vor einem Zusammenstoß zurücklegen. Daher ist nach Tait die freie Weglänge (λ_T) gegeben durch

$$(718) \quad \lambda_T = \int_0^\infty \frac{c}{\Theta} \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} 4 \pi e^{-h m c^2} c^2 d c = \frac{1}{\pi \nu \sigma^2} \int_0^\infty \frac{4 x^4 e^{-x^2} d x}{\psi(x)}.$$

Dieses Integral kann nur durch Quadratur ausgewertet werden. Die Auswertung wurde von Tait¹⁾ und Boltzmann²⁾ durchgeführt, die beide übereinstimmend dafür den Wert 0,677 erhalten, was zu dem bereits in § 33 angegebenen Werte für λ_T führt.

Freie Weglänge nach Maxwell.

345. Wir können auch die Maxwellsche Formel für die freie Weglänge aus den in § 343 erhaltenen Resultaten ableiten. Von allen Molekülen der ersten Art wird sich ein Bruchteil

$$4 \pi \left(\frac{h m_1}{\pi} \right)^{3/2} e^{-h m_1 c^2} c^2 d c$$

¹⁾ Edin. Trans. **33**, 74, 1866.

²⁾ Wiener Sitzungsber. **96**, 905, 1887; Gasttheorie I, S. 73.

mit einer Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ bewegen und die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes pro Zeiteinheit für ein jedes dieser Moleküle ist gleich $\Sigma \Theta_{1s}$. Daher ist die mittlere Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes pro Zeiteinheit für alle Moleküle der ersten Art gleich

$$4\pi \left(\frac{h m_1}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-h m_1 c^2} c^2 (\Sigma \Theta_{1s}) dc$$

oder, nach Gleichung (713)

$$(719) \quad 4 \sum_s \frac{v_s S_{1s}^2 (h m_1)^{3/2}}{h m_s} \int_0^{\infty} e^{-h m_1 c^2} c \psi(c \sqrt{h m_s}) dc.$$

Setzen wir $c \sqrt{h m_s} = x$, so wird daraus

$$(720) \quad 4 \sum_s \frac{v_s S_{1s}^2 (h m_1)^{3/2}}{(h m_s)^2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{m_1}{m_s} x^2} x \psi(x) dx.$$

Nach Einsetzung für $\psi(x)$ aus Gleichung (712) wird das Integral in dieser Formel die Summe aus zwei Integralen

$$(721) \quad \int_0^{\infty} e^{-x^2 \left(1 + \frac{m_1}{m_s}\right)} x^2 dx + \int_0^{\infty} \int_0^x x (2x^2 + 1) e^{-y^2 - \frac{m_1}{m_s} x^2} dx dy$$

Das erste dieser Integrale hat den Wert

$$(722) \quad \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(1 + \frac{m_1}{m_s}\right)^{-3/2},$$

während das zweite, wenn man schreibt $y = Kx$, gleich ist

$$\begin{aligned} &= \int_0^1 \int_0^1 x^2 (2x^2 + 1) e^{-x^2 \left(K^2 + \frac{m_1}{m_s}\right)} dx dK \\ &= \int_0^1 \left[\frac{3\sqrt{\pi}}{4} \left(K^2 + \frac{m_1}{m_s}\right)^{-5/2} + \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(K^2 + \frac{m_1}{m_s}\right)^{-3/2} \right] dK \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left\{ \frac{m_s^2}{m_1^2} \left(1 + \frac{m_1}{m_s}\right)^{-1/2} - \frac{m_s^2}{m_1^2} \left(1 + \frac{m_1}{m_s}\right)^{-3/2} + \frac{m_s}{m_1} \left(1 + \frac{m_1}{m_s}\right)^{-1/2} \right\}. \end{aligned}$$

Addieren wir dies zu dem Ausdruck (722) und vereinfachen es, so erhalten wir als Wert des Ausdrucks (721)

$$\frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{m_s^2}{m_1^2} \sqrt{1 + \frac{m_1}{m_s}}.$$

Das ist der Wert des Integrals, das in dem Ausdruck (720) vorkommt. Der ganze Ausdruck ist daher gleich

$$(723) \quad 2 \sum_s \nu_s S_{1s}^2 \sqrt{\frac{\pi}{h} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_s} \right)},$$

was mit dem Ausdruck (703) identisch ist, wie es ja offenbar auch sein muß.

Formel (723) gibt die mittlere Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes pro Zeiteinheit für ein einzelnes Molekül der ersten Art und jeder Zusammenstoß begrenzt eine freie Weglänge dieses Moleküls. Die Gesamtzahl der freien Weglängen, die von allen Molekülen der ersten Art pro Zeit- und Volumeneinheit zurückgelegt werden, ist daher

$$(724) \quad n_1 = 2 \sum \nu_1 \nu_s S_{1s}^2 \sqrt{\frac{\pi}{h} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_s} \right)}.$$

Die pro Zeiteinheit von den ν_1 Molekülen der ersten Art in dem Volumen Eins zurückgelegte Strecke ist, wie früher, durch den Ausdruck (704) gegeben, so daß die mittlere freie Weglänge aller Moleküle der ersten Art gleich ist

$$(725) \quad \lambda_1 = \frac{2 \nu_1}{n_1 \sqrt{\pi h m_1}} = \frac{1}{\pi \sum \nu_s S_{1s}^2 \sqrt{1 + \frac{m_1}{m_s}}},$$

was mit Formel (705) übereinstimmt.

Probleme, die mit der freien Weglänge zusammenhängen.

Die Abhängigkeit der freien Weglänge von der Geschwindigkeit.

346. Die Art und Weise, in der λ_c von dem Werte von c abhängt, bietet einiges Interesse. Die Formel jedoch, die λ_c als Funktion von c ausdrückt, ist zu kompliziert, um eine bestimmte Vorstellung darüber zu bilden und wir sind daher genötigt, zu numerischen Werten zurückzukehren. Die folgende Tabelle, die Meyers kinetischer Gastheorie (S. 302) entnommen ist, gibt das Verhältnis von λ_c [Gleichung (717)] zu Maxwells freier Weglänge λ [Gleichung (56)] für verschiedene Werte von c von $c = 0$ bis $c = \infty$ an.

c/\bar{c}	$h m c^2$	λ_c/λ	λ/λ_c
0		0	∞
0,25		0,3445	2,9112
0,5		0,6411	1,5604
0,627	$1/2$	0,7647	1,3111
0,886	1	0,9611	1,0407
1,0		1,0257	0,9749
1,253	2	1,1340	0,8816
1,535	3	1,2127	0,8247
1,772	4	1,2572	0,7954
2		1,2878	0,7765
3		1,3551	0,7380
4		1,3803	0,7244
5		1,3923	0,7182
6		1,3989	0,7149
∞		1,4142	0,7071

Wahrscheinlichkeit einer freien Weglänge von gegebenem Betrag.

347. Es ist von Interesse, die Wahrscheinlichkeit dafür zu finden, daß ein Molekül eine freie Weglänge von gegebenem Betrag durchlaufe.

Es bezeichne $f(l)$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein sich mit der Geschwindigkeit c bewegendes Molekül eine freie Weglänge vom Mindestbetrag l durchlaufe. Nachdem das Molekül einen Weg l beschrieben hat, ist die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes innerhalb der weiteren Distanz dl gemäß Formel (715) gleich dl/λ_c . Daher ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül die Strecke l durchlaufe und dann noch, ohne einen Zusammenstoß, die weitere Strecke dl , gleich

$$f(l)(1 - dl/\lambda_c).$$

Das muß nun aber dasselbe sein, wie $f(l + dl)$ oder

$$f(l) + \frac{\partial f(l)}{\partial l} dl.$$

Setzen wir diese Ausdrücke einander gleich, so haben wir

$$\frac{\partial f(l)}{\partial l} = -\frac{f(l)}{\lambda_c},$$

wovon die Lösung lautet

(726) $f(l) = e^{-l/\lambda_c},$

worin die willkürliche Konstante der Integration durch die Bedingung $f(0) = 1$ bestimmt ist.

Durch Differentiation finden wir die Wahrscheinlichkeit, daß ein sich mit der Geschwindigkeit c bewegendes Molekül einen freien Weg von der Länge zwischen l und $l + dl$ zurücklege

$$(727) \quad e^{-l/\lambda_c} \frac{dl}{\lambda_c}.$$

348. Aus der Gestalt dieses Ausdruckes geht hervor, daß freie Weglängen, die um viele Male größer sind als die mittlere freie Weglänge, sehr selten sein werden. Die Wahrscheinlichkeit z. B., daß ein sich mit der Geschwindigkeit c bewegendes Molekül eine freie Weglänge zurücklege, die größer ist als n mal λ_c , ist gleich $f(n\lambda_c)$ oder nach Gleichung (726) e^{-n} . Es beschreibt also bloß ein Molekül unter 148 einen Weg $5\lambda_c$, und nur eines unter 22027 einen Weg $10\lambda_c$, und nur eines unter $2,7 \cdot 10^{48}$ einen Weg $100\lambda_c$ usw.

Die vorangehenden Resultate beziehen sich nur auf Moleküle, die sich mit einer gegebenen Geschwindigkeit c bewegen. In irgend einem gegebenen Zeitpunkt beträgt der Bruchteil der Gesamtzahl der Moleküle, die eine Strecke größer als l seit ihrem letzten Zusammenstoß zurückgelegt haben,

$$(728) \quad \sqrt{\frac{\pi^3}{h^3 m^3}} \int_0^{\infty} 4\pi c^2 e^{-hm c^2 - l/\lambda_c} dc.$$

Es ist nicht leicht, diese Funktion zu berechnen. Als Resultat einer rohen Berechnung durch Quadratur habe ich gefunden, daß sie innerhalb des Bereiches von l , in dem sein Wert merklich ist, um nicht mehr als 1 Proz. von $e^{-1,044/l\lambda}$ abweicht, was gleich dem Werte für Moleküle ist, die sich mit einer Geschwindigkeit $1/\sqrt{hm}$ bewegen.

Das Gesetz der Verteilung der Geschwindigkeiten während des Zusammenstoßes.

349. Für manche physikalische Probleme ist es von Wichtigkeit, die Verteilung von Relativgeschwindigkeiten, Verhältnissen von Geschwindigkeiten usw. bei den verschiedenen stattfindenden Zusammenstößen zu betrachten. Wir wollen nun Ausdrücke für verschiedene Verteilungsgesetze dieser Gattung ableiten.

In Formel (708) und (709) erhielten wir Ausdrücke für die Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, daß ein Molekül vom Typus 1, das sich mit einer Geschwindigkeit c bewegt, mit einem Molekül vom Typus 2 zusammenstoße, das sich mit einer Geschwindigkeit zwischen c' und $c' + dc'$ bewegt.

Die Zahl der Moleküle vom Typus 1 pro Volumeneinheit, die sich mit einer Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ bewegen, ist gleich

$$4 \pi v_1 \left(\frac{h m_1}{\pi} \right)^{3/2} e^{-h m_1 c^2} c^2 dc.$$

Multiplizieren wir die Ausdrücke (708) und (709) mit dieser Zahl, so erhalten wir als Gesamtzahl der Zusammenstöße pro Zeiteinheit und Volumeneinheit zwischen Molekülen, die bestimmte Geschwindigkeiten innerhalb von Bereichen dc , dc' besitzen, für $c' > c$

$$(729) \quad \frac{16}{3} v_1 v_2 S_{12}^2 h^3 m_1^{3/2} m_2^{3/2} e^{-h(m_1 c^2 + m_2 c'^2)} c^2 c' (c^2 + 3 c'^2) dc dc',$$

für $c' < c$

$$(730) \quad \frac{16}{3} v_1 v_2 S_{12}^2 h^3 m_1^{3/2} m_2^{3/2} e^{-h(m_1 c^2 + m_2 c'^2)} c c'^2 (3 c^2 + c'^2) dc dc'.$$

350. Wir wollen nun weiter die Zahl der Zusammenstöße berechnen, bei denen die Geschwindigkeiten c , c' in einem gegebenen Verhältnis zueinander stehen. Es sei $c = \kappa c'$ und es mögen in den Ausdrücken (729) und (730) statt der Variablen c , c' die Veränderlichen κ , c' eingeführt werden. Offenbar wird aus dem Differential $dc dc'$: $c' d\kappa dc'$, und aus den beiden Ausdrücken wird, wenn $\kappa > 1$

$$(731) \quad \frac{16}{3} v_1 v_2 S_{12}^2 h^3 m_1^{3/2} m_2^{3/2} e^{-h c'^2 (m_1 \kappa^2 + m_2)} \kappa (3 \kappa^2 + 1) d\kappa c'^6 dc',$$

wenn $\kappa < 1$

$$(732) \quad \frac{16}{3} v_1 v_2 S_{12}^2 h^3 m_1^{3/2} m_2^{3/2} e^{-h c'^2 (m_1 \kappa^2 + m_2)} \kappa^2 (\kappa^2 + 3) d\kappa c'^6 dc'.$$

Integrieren wir diese Ausdrücke nach c' von $c' = 0$ bis $c' = \infty$, so erhalten wir die Zahl der Zusammenstöße, für die κ , das Verhältnis der Geschwindigkeiten, innerhalb eines gegebenen Ge-

bietet $d\kappa$ liegt. Wir finden sofort, daß diese Zahlen gleich sind, wenn $\kappa > 1$

$$(733) \quad 5 \nu_1 \nu_2 S_{12}^2 \left(\frac{\pi m_1^3 m_2^3}{h} \right)^{1/2} \frac{\kappa (3\kappa^2 + 1)}{(m_1 \kappa^2 + m_2)^{7/2}} d\kappa,$$

wenn $\kappa < 1$

$$(734) \quad 5 \nu_1 \nu_2 S_{12}^2 \left(\frac{\pi m_1^3 m_2^3}{h} \right)^{1/2} \frac{\kappa^2 (\kappa^2 + 3)}{(m_1 \kappa^2 + m_2)^{7/2}} d\kappa.$$

Die Gesamtzahl der Zusammenstöße pro Zeit- und Volumeneinheit können wir offenbar durch Integration dieser Größe von $\kappa = 0$ bis $\kappa = \infty$ erhalten. Man findet dafür

$$(735) \quad \left\{ \begin{aligned} & 5 \nu_1 \nu_2 S_{12}^2 \left(\frac{\pi m_1^3 m_2^3}{h} \right)^{1/2} \left\{ \int_0^1 \frac{\kappa^2 (\kappa^2 + 3)}{(m_1 \kappa^2 + m_2)^{7/2}} d\kappa \right. \\ & \left. + \int_1^\infty \frac{\kappa (3\kappa^2 + 1)}{(m_1 \kappa^2 + m_2)^{7/2}} d\kappa \right\} = 2 \nu_1 \nu_2 S_{12}^2 \sqrt{\frac{\pi}{h} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)}, \end{aligned} \right.$$

was, wie es sein muß, mit Formel (702) übereinstimmt.

351. Das Verteilungsgesetz der κ bei verschiedenen Stößen kann man erhalten, indem man die Ausdrücke (733) und (734) durch die Gesamtzahl der Zusammenstöße (734) dividiert, wenn $\kappa > 1$

$$(736) \quad \frac{5}{2} \frac{m_1^2 m_2^2}{(m_1 + m_2)^{1/2}} \cdot \frac{\kappa (3\kappa^2 + 1)}{(m_1 \kappa^2 + m_2)^{7/2}},$$

wenn $\kappa < 1$

$$(737) \quad \frac{5}{2} \frac{m_1^2 m_2^2}{(m_1 + m_2)^{1/2}} \cdot \frac{\kappa^2 (\kappa^2 + 3)}{(m_1 \kappa^2 + m_2)^{7/2}}.$$

Das Verteilungsgesetz der Werte von κ , wenn die Moleküle gleich sind, erhält man, indem man $m_1 = m_2$ setzt. Wir müssen jedoch bemerken, daß in den Ausdrücken (736) und (737), wenn wir einfach $m_1 = m_2$ setzen, jeder Zusammenstoß zweimal gezählt wird, einmal so, daß er das Geschwindigkeitsverhältnis κ , und einmal so, daß er das Geschwindigkeitsverhältnis $1/\kappa$ besitzt. Es ist am einfachsten, den Wert von κ für einen Zusammenstoß in diesem Falle als das Verhältnis der größeren zu der kleineren Geschwindigkeit zu definieren, so daß κ stets größer als Eins ist und wir erhalten dann das Verteilungsgesetz, indem wir in dem Ausdruck (736) $m_1 = m_2$ setzen und

mit zwei multiplizieren, so daß jeder Zusammenstoß bloß einmal gezählt wird. Wir finden daher für das Verteilungsgesetz

$$(738) \quad \frac{5x(3x^2 + 1)}{\sqrt{2}(1 + x^2)^{7/2}} dx.$$

Integriert man das von $x = 1$ bis $x = \infty$, so findet man, wie es sein muß, den Wert Eins.

Persistenz der Geschwindigkeit nach dem Stoße.

352. Als nächstes Problem wollen wir den mittleren Effekt eines Zusammenstoßes in bezug auf eine Umkehr oder eine Ablenkung von der Bahn untersuchen. Wir werden finden, daß im allgemeinen ein Zusammenstoß nicht notwendig die Geschwindigkeit in ihrer ursprünglichen Richtung umkehrt, oder sie selbst zu Ruhe bringt: es besteht vielmehr eine ausgesprochene Tendenz dafür, daß die ursprüngliche Geschwindigkeit in gewissem Grade nach dem Stoße bestehen bleibe. Es ist offenbar von größtem Interesse, eine Abschätzung vorzunehmen, in welchem Ausmaße diese Persistenz der Geschwindigkeit auftritt.

Persistenz der Geschwindigkeit, wenn die Moleküle untereinander gleiche, elastische Kugeln sind.

353. Wir beginnen mit der Betrachtung zweier Moleküle von gleicher Masse, die mit den Geschwindigkeiten c, c' zusammenstoßen. In Fig. 18 mögen OP und OQ diese Geschwindigkeit darstellen und es sei R der Mittelpunkt von PQ . Dann können wir die Bewegung der beiden Moleküle auflösen in

(I) eine Bewegung des Massenmittelpunktes der beiden Moleküle, wobei die Geschwindigkeit dieser Bewegung durch OR dargestellt ist, und

(II) zwei gleichen und entgegengesetzten Geschwindigkeiten relativ zum Massenmittelpunkt, die durch die Strecken RP und RQ dargestellt sind.

Denken wir uns eine Ebene RTS durch R parallel zu der gemeinsamen Tangente der beiden Kugeln im Moment des Stoßes gelegt, und es seien P', Q' die Spiegelbilder von P, Q an dieser

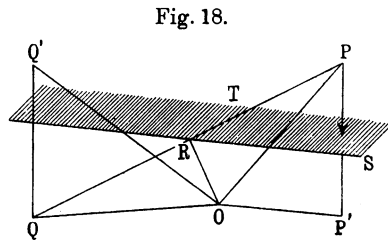
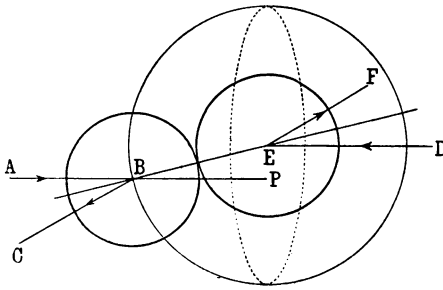


Fig. 18.

Ebene. Dann stellen offenbar RP' und RQ' die Geschwindigkeiten relativ zum Schwerpunkt nach dem Zusammenstoß dar, so daß OP' und OQ' die wirklichen Geschwindigkeiten im Raume darstellen.

354. Wir nehmen nun an, daß die Moleküle elastische Kugeln mit dem Durchmesser σ seien. In Fig. 19 seien AB , DE die Richtungen der Bewegung relativ zum Schwerpunkt vor dem Stoße und BC , EF jene nach dem Stoße. Dann halbiert die Zentral-

Fig. 19.



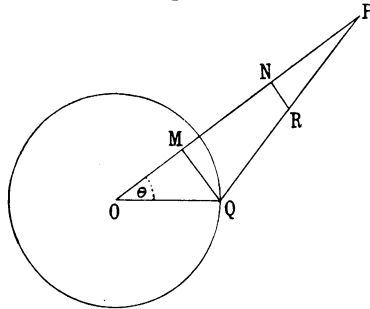
Wir nennen jeden dieser Winkel Φ , und zwar so gemessen, daß er in der Figur spitzig ist und denken uns den Punkt E mit einem Kreise vom Radius σ umschlossen, dessen Ebene zu der Richtung AB senkrecht steht. Damit nun ein Zusammenstoß stattfinden kann, muß die beschriebene Gerade AB die

Ebene dieses Kreises in einem Punkte P im Innern des Kreises schneiden. Da nun alle Lagen von P im Innern des Kreises gleich wahrscheinlich sind, ist die Wahrscheinlichkeit, daß die Strecke EP zwischen r und $r + dr$ liege, gleich $2r dr/\sigma^2$. Wegen $r = \sigma \sin \frac{1}{2} \Phi$ kann dafür $\sin \frac{1}{2} \Phi \cos \frac{1}{2} \Phi d\Phi$ geschrieben werden. Das ist dann die Wahrscheinlichkeit dafür, daß Φ zwischen Φ und $\Phi + d\Phi$ liegt, und daher, daß der Winkel, den EF mit DE einschließt, zwischen Φ und $\Phi + d\Phi$ liegt. Der gefundene Ausdruck ist nun gleich $\frac{1}{2} \sin \Phi d\Phi$ und daher gleich demjenigen Teile der Fläche des Einheitskreises, für den der Radius einen Winkel zwischen Φ und $\Phi + d\Phi$ mit einer gegebenen Geraden einschließt. Daraus folgt, daß alle Richtungen für EF gleich wahrscheinlich sind, ein Resultat, das zuerst von Maxwell im Jahre 1859¹⁾ abgeleitet worden ist. In Fig. 18 sind daher alle Richtungen von RQ' , RP' gleich wahrscheinlich, so daß die „Erwartung“ der Geschwindigkeitskomponente jedes Moleküls nach dem Stoße in irgend einer Richtung gleich der Komponente von OR in dieser Richtung ist.

1) Collected Works I, S. 378.

355. Wir wollen nun über alle möglichen Richtungen für die Geschwindigkeit des zweiten Moleküls das Mittel nehmen, indem wir die Größe dieser Geschwindigkeit konstant halten. In Fig. 20 bedeuten OP , OQ wie früher die Geschwindigkeiten der beiden zusammenstoßenden Moleküle, und es sei R der Mittelpunkt von PQ , so daß OR die Geschwindigkeit des Schwerpunktes der beiden Moleküle bedeutet. Wir müssen die Geschwindigkeitskomponenten OR über alle Lagen von Q mitteln, die auf einer Kugel mit O als Mittelpunkt liegen. Es ist doch unmittelbar einleuchtend, daß im Mittel die Komponente von OR in irgend einer Richtung senkrecht zu OP gleich Null ist.

Fig. 20.



Wir brauchen daher bloß die Komponente in der Richtung OP , sagen wir ON zu suchen. Wir dürfen nicht annehmen, daß alle Richtungen für OQ gleich wahrscheinlich sind, da (vgl. 2. Kapitel) die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes mit irgendwelchen zwei Geschwindigkeiten proportional der Relativgeschwindigkeit ist. Es ist also die Wahrscheinlichkeit eines Winkels POQ zwischen Θ und $\Theta + d\Theta$ nicht einfach proportional $\sin \Theta d\Theta$, sondern proportional $PQ \sin \Theta d\Theta$, denn PQ stellt die Relativgeschwindigkeit dar. Der Mittelwert der Komponente ON ist daher gleich

$$(739) \quad \overline{ON} = \frac{\int_0^\pi ON \cdot PQ \sin \Theta d\Theta}{\int_0^\pi PQ \sin \Theta d\Theta}.$$

Schreiben wir nun

$$OP = c, \quad OQ = c', \quad PQ = V,$$

so daß

$$(740) \quad V^2 = c^2 + c'^2 - 2cc' \cos \Theta,$$

dann ist

$$(741) \quad \begin{cases} ON = \frac{1}{2}(OP + OM) = \frac{1}{2}(c + c' \cos \Theta) \\ = \frac{1}{4c}(3c^2 + c'^2 - V^2). \end{cases}$$

Differenzieren wir die Beziehung (740), so haben wir $V dV = c' \sin \Theta d\Theta$, so daß Gleichung (739) die Gestalt

$$(742) \quad \overline{ON} = \frac{\int (3c^2 + c'^2 - V^2) V^3 dV}{4c \int V^2 dV} = \frac{3c^2 + c'^2}{4c} - \frac{\int V^4 dV}{4c \int V^2 dV}$$

annimmt, worin die Integrationsgrenzen $V = c' - c$, $V = c' + c$ sind.

Führen wir die Integration aus, so erhalten wir für $c > c'$

$$(743) \quad \overline{ON} = \frac{15c^4 + c'^4}{10c(3c^2 + c'^2)},$$

für $c < c'$

$$(744) \quad \overline{ON} = \frac{c(5c'^2 + 3c^2)}{5(3c'^2 + c^2)}.$$

Wir bemerken, daß diese Ausdrücke notwendig für alle Werte von c und c' positiv sind, so daß, wie auch immer die Geschwindigkeiten der beiden zusammenstoßenden Moleküle beschaffen sein mögen, die „Erwartung“ der Geschwindigkeit des ersten Moleküls nach dem Stoße genau dieselbe Richtung hat, wie vor dem Stoße. Naturgemäß gilt dasselbe auch für das zweite Molekül.

Bezeichnen wir \overline{ON} , die „Erwartung“ der Geschwindigkeit des ersten Moleküls nach dem Stoße in der Richtung von OP , mit α , so kann das Verhältnis α/c als ein Maß für die Persistenz der Geschwindigkeit des ersten Moleküls angesehen werden.

Formel (743) und (744) geben die Werte von α und daher auch der Persistenz α/c . Man sieht sofort, daß die Werte von α/c bloß von dem Verhältnis c/c' und nicht von den Werten c und c' einzeln abhängen. Bezeichnen wir wie früher (§ 350) c/c' mit \varkappa , so lauten die Werte der Persistenz, wenn $\varkappa > 1$

$$(745) \quad \frac{\alpha}{c} = \frac{15\varkappa^4 + 1}{10\varkappa^2(3\varkappa^2 + 1)},$$

wenn $\varkappa < 1$

$$(746) \quad \frac{\alpha}{c} = \frac{3\varkappa^2 + 5}{5(\varkappa^2 + 3)}.$$

356. Diese Ausdrücke sind zu verwickelt, um so, wie sie da stehen, eine Vorstellung zu vermitteln. Die folgende Tabelle ent-

hält numerische Werte der Persistenz α/c entsprechend den verschiedenen Werten von κ , dem Verhältnis der Geschwindigkeiten:

$\frac{c}{c'} =$	∞	4	2	$1\frac{1}{2}$	1	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	0
$\frac{\alpha}{c} =$	0,500	0,492	0,473	0,441	0,400	0,368	0,354	0,339	0,333
$\frac{c'}{c} =$	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	1	$1\frac{1}{2}$	2	4	∞

Es zeigt sich also, daß die Persistenz ein Bruch ist, der von $33\frac{1}{3}$ Proz. bis 50 Proz., entsprechend dem Verhältnis der ursprünglichen Geschwindigkeiten, variiert. Aus den angegebenen Werten ist es klar, daß wir wahrscheinlich angenähert richtige Resultate erhalten, wenn wir für Zwecke grober Näherungen annehmen, daß die Persistenz stets gleich 40 Proz. der Originalgeschwindigkeit sei.

357. Nehmen wir das Mittel über alle möglichen Werte des Verhältnisses κ , so können wir einen genauen Wert für die mittlere Persistenz über alle Zusammenstöße erhalten.

Jeder Zusammenstoß umfaßt zwei Moleküle, deren Rollen untereinander vertauschbar sind. Wir kommen überein, das Molekül, dessen anfängliche Geschwindigkeit die größere ist, als das erste Molekül zu bezeichnen, so daß c/c' oder κ stets größer als Eins ist.

Die Persistenzen der Geschwindigkeiten der beiden in irgend einem Zusammenstoß enthaltenen Moleküle sind gleich

$$\frac{15\kappa^4 + 1}{10\kappa^2(3\kappa^2 + 1)} \quad \text{bzw.} \quad \frac{3 + 5\kappa^2}{5(3\kappa^2 + 1)}.$$

Der erste dieser beiden Ausdrücke ist direkt durch Formel (745) gegeben, während man den zweiten unmittelbar erhält, indem man in dem Ausdruck (746) $1/\kappa$ statt κ setzt.

Die mittlere Persistenz der beiden Moleküle, die an diesem Zusammenstoß beteiligt sind, ist das Mittel der beiden eben gefundenen Ausdrücke, nämlich

$$(747) \quad \frac{25\kappa^4 + 6\kappa^2 + 1}{20\kappa^2(3\kappa^2 + 1)}.$$

Einige numerische Werte dieser Größe lauten:

$\kappa =$	1	$1\frac{1}{4}$	$1\frac{1}{2}$	2	3	4	∞
mittlere Pers. =	0,400	0,401	0,404	0,413	0,415	0,416	0,417

Das Verteilungsgesetz der Werte von x bei den verschiedenen stattfindenden Zusammenstößen haben wir bereits in Formel (738) gefunden, nämlich

$$(748) \quad \frac{5x(3x^2+1)}{\sqrt{2}(1+x^2)^{7/2}} dx.$$

Multiplizieren wir die Ausdrücke (747) und (748) miteinander und integrieren von $x = 1$ bis $x = \infty$, so erhalten wir für die mittlere Persistenz aller Geschwindigkeiten nach dem Stoße

$$\int_1^{\infty} \frac{25x^4 + 6x^2 + 1}{4\sqrt{2}x(1+x^2)^{7/2}} dx = \frac{1}{4} + \frac{1}{4\sqrt{2}} \log(1+\sqrt{2}) = 0,406.$$

Der Mittelwert der Persistenz ist also sehr nahe gleich $\frac{2}{5}$ dem Werte, wenn die Moleküle mit genau gleichen Geschwindigkeiten zusammenstoßen.

Persistenz, im Falle die Moleküle verschiedene Massen haben.

358. Die eben angestellten Rechnungen treffen nur auf den Fall zu, wenn die Moleküle alle untereinander gleich sind. Wir wollen nun untersuchen, welcher Wert für die Persistenz zu erwarten ist, wenn die Moleküle verschiedene Massen und Größen haben, jedoch nach wie vor als elastische Kugeln angesehen werden.

Wir betrachten einen Zusammenstoß zwischen zwei Molekülen mit den Massen m_1 und m_2 ; ihre Geschwindigkeiten mögen wie zuvor gleich a bzw. b sein, und ihre Relativgeschwindigkeit gleich V .

Es ist bei Betrachtung der § 353, 354 klar, daß die ganze Entwicklung dieser Abschnitte direkt auf den gegenwärtigen Fall anwendbar ist, mit dem alleinigen Unterschied, daß S_{12} (vgl. § 337) an Stelle von σ als Distanz BE zwischen den Mittelpunkten gesetzt werden muß. Maxwells Resultat bleibt also aufrecht, alle Richtungen für die Geschwindigkeiten nach dem Stoße relativ zum Schwerpunkt sind gleich wahrscheinlich, und die Erwartung irgend einer Geschwindigkeitskomponente nach dem Stoße ist genau gleich der des gemeinsamen Schwerpunktes.

Wir können deshalb bei der Mittelbildung genau so wie in § 355 vorgehen. Stellt jedoch OR in Fig. 20 die Geschwindigkeit des Schwerpunktes dar, so wird R nicht mehr wie früher

der Mittelpunkt von PQ sein; er wird PQ derart teilen, daß $m_1 RP = m_2 RQ$ ist. Wir haben daher an Stelle der Beziehung (741)

$$(749) \quad \left\{ \begin{aligned} ON &= \frac{m_1 OP + m_2 OM}{m_1 + m_2} = \frac{m_1 c + m_2 c' \cos \Theta}{m_1 + m_2} \\ &= \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} c + \frac{m_2}{m_1 + m_2} (c + c' \cos \Theta). \end{aligned} \right.$$

Solange c und c' konstant gehalten werden, können wir davon genau so wie früher das Mittel nehmen. Da das erste Glied $\frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} c$ konstant ist, wird es von der Mittelbildung nicht berührt, während der Mittelwert des zweiten Gliedes $\frac{m_2}{m_1 + m_2} (c + c' \cos \Theta)$ gleich ist $\frac{2 m_2}{m_1 + m_2}$ mal dem Mittelwert des Gliedes $\frac{1}{2}(c + c' \cos \Theta)$, den wir bereits in § 355 gefunden haben.

Bezeichnet daher $\left(\frac{\alpha}{c}\right)_e$ den Wert der Persistenz $\frac{\alpha}{c}$ für den Fall, daß die beiden Massen gleich sind, so haben wir im allgemeinen Falle, wenn die Massen ungleich sind,

$$(750) \quad \frac{\alpha}{c} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} + \frac{2 m_2}{m_1 + m_2} \left(\frac{\alpha}{c}\right)_e.$$

Dies liefert die Persistenz der Geschwindigkeit c des Moleküls mit der Masse m_1 , wobei die Werte von $\left(\frac{\alpha}{c}\right)_e$ durch die Tabelle auf S. 335 gegeben sind. Die Persistenz ist offenbar eine Funktion der beiden Größen m_1/m_2 und c'/c .

359. Nehmen wir als grobe Annäherung an, daß der Wert von $\left(\frac{\alpha}{c}\right)_e$ gleich 0,400 ist ohne Rücksicht auf das Geschwindigkeitsverhältnis κ , dann führt Gleichung (750) zu der angenäherten Formel

$$(751) \quad \frac{\alpha}{c} = \frac{m_1 - \frac{1}{5} m_2}{m_1 + m_2},$$

die augenscheinlich nur von m_1/m_2 abhängt. Diese Formel kann jedoch nicht angewendet werden, wenn das Verhältnis m_1/m_2 entweder sehr groß oder sehr klein ist.

Wenn m_1/m_2 sehr klein ist, wird c im Vergleich zu c' bei praktisch allen Zusammenstößen groß sein, so daß κ sehr groß ist und der entsprechende Wert für $\left(\frac{\alpha}{c}\right)_e$ gleich $1/2$ wird, nämlich gleich dem Werte für $\kappa = \infty$. Aus Gleichung (750) erhalten wir nun die Näherungsformel

$$(752) \quad \frac{\alpha}{c} = \frac{m_1}{m_1 + m_2} \quad \left(\frac{m_1}{m_2} \text{ klein}\right).$$

Wir bemerken, daß in der Grenze, wenn m_1 im Vergleich zu m_2 verschwindet, auch die Persistenz verschwindet. Das kann man in der Tat leicht direkt einsehen: bei einem Zusammenstoß prallt das leichte Molekül einfach von dem schweren ab. Nach der Methode des § 354 kann man sehen, daß alle Richtungen gleich wahrscheinlich sind und daher ist die Persistenz gleich Null.

Im entgegengesetzten Extremum, wenn m_1/m_2 sehr groß ist, lauten die entsprechenden zugrunde zu legenden Werte: $\kappa = 0$ und $\left(\frac{\alpha}{c}\right)_e = 1/3$. Die aus Gleichung (750) abgeleitete Näherungsformel lautet nun

$$(753) \quad \frac{\alpha}{c} = \frac{m_1 - 1/3 m_2}{m_1 + m_2} \quad \left(\frac{m_1}{m_2} \text{ groß}\right).$$

In der Grenze, wenn m_2 verschwindet, wird die Persistenz gleich Eins. Das kann man auch direkt sehen: das schwere Molekül stößt einfach das leichte aus seinem Wege und geht mit unveränderter Geschwindigkeit weiter.

360. An Stelle dieser Näherungsformeln können wir auch eine genaue Formel für alle Werte von m_1/m_2 durch Mittelbildung der exakten Gleichung (750) erhalten.

Wenn $\kappa > 1$, so haben wir [nach Formel (745)]

$$\left(\frac{\alpha}{c}\right)_e = \frac{15 \kappa^4 + 1}{10 \kappa^2 (3 \kappa^2 + 1)},$$

während das Verteilungsgesetz der κ [nach Formel (736)] lautet

$$\frac{5}{2} \frac{m_1^2 m_2^2}{(m_1 + m_2)^{3/2}} \frac{\kappa (3 \kappa^2 + 1)}{(m_1 \kappa^2 + m_2)^{7/2}} d\kappa.$$

Ist $\kappa < 1$, so lauten die entsprechenden Größen [Formel (746) und (737)]

$$\frac{3 \kappa^2 + 5}{5 (\kappa^2 + 3)} \quad \text{und} \quad \frac{5}{2} \frac{m_1^2 m_2^2}{(m_1 + m_2)^{3/2}} \frac{\kappa^2 (\kappa^2 + 3)}{(m_1 \kappa^2 + m_2)^{7/2}} d\kappa.$$

Daher ist der Wert von $\left(\frac{\alpha}{c}\right)_e$ im Mittel über alle Zusammenstöße gegeben durch

$$(754) \left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\alpha}{c}\right)_e &= \frac{5 m_1^2 m_2^2}{2 (m_1 + m_2)^{1/2}} \left[\int_0^1 \frac{(3x^2 + 5)x^2 dx}{5 (m_1 x^2 + m_2)^{7/2}} \right. \\ &+ \left. \int_1^\infty \frac{(15x^4 + 1) dx}{10x (m_1 x^2 + m_2)^{7/2}} \right] = \frac{1}{4\mu^3 \sqrt{1+\mu^2}} \log(\sqrt{1+\mu^2} + \mu) \\ &+ \frac{2\mu^8 + 5\mu^6 + 3\mu^4 - \mu^2 - 1}{4\mu^2(1+\mu^2)^3}, \end{aligned} \right.$$

worin $\mu^2 = m_2/m_1$. Setzen wir dies in Gleichung (750) ein, so erhalten wir eine Formel, die uns die mittlere Persistenz der Geschwindigkeit für ein beliebiges Massenverhältnis liefert.

361. Man verifiziert sofort, daß der Wert dieser mittleren Persistenz für $\mu = 1$ gleich 0,406 ist, wie bereits in § 357 gefunden wurde.

Wenn μ sehr klein ist, reduziert sich Formel (754) auf

$$\left(\frac{\alpha}{c}\right)_e = \frac{1}{3} + \frac{2}{15}\mu^2 - \frac{4}{35}\mu^4 + \text{Gliedern mit } \mu^6 \text{ usw.},$$

und wenn μ groß ist, lautet die Entwicklung analog

$$\left(\frac{\alpha}{c}\right)_e = \frac{1}{2} - \frac{1}{4\mu^2} + \frac{\log \mu}{4\mu^4} + \text{Gliedern mit } \frac{1}{\mu^6} \text{ usw.}$$

Aus Formel (754) und (750) kann man die folgenden Werte berechnen:

$\frac{m_2}{m_1} =$	0	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{2}$	1	2	5	10	∞
$\left(\frac{\alpha}{c}\right)_e =$	0,333	0,335	0,339	0,360	0,406	0,432	0,491	0,498	0,500
$\left(\frac{\alpha}{c}\right) =$	1,000	0,879	0,779	0,573	0,406	0,243	0,152	0,086	0,000

Diese Zahlen zeigen, daß die Persistenz stets positiv ist, jedoch entsprechend dem Verhältnis der Molekülmassen alle möglichen Werte haben kann.

362. Herrschen zwischen den Molekülen andere Kraftgesetze als zwischen elastischen Kugeln, so wird jedenfalls die Persistenz der Geschwindigkeit andere Werte haben als für elastische Kugeln. Es ist jedoch klar, daß alles von unserer Definition eines Zu-

sammenstoßes abhängen wird. Wenn wir annehmen, daß bereits eine sehr kleine gegenseitige Einwirkung genügt, um einen Zusammenstoß zu bestimmen, dann wird die freie Weglänge sehr klein sein, während die Persistenz nahe gleich Eins sein wird. Fordern wir jedoch im Gegenteil, daß große Kräfte ins Spiel treten müssen, bevor man ein Zusammentreffen zwischen zwei Molekülen einen Zusammenstoß nennen kann, dann wird die freie Weglänge groß sein, die Persistenz jedoch klein oder möglicherweise sogar negativ. In der Tat heben die Änderungen in der Persistenz der Geschwindigkeiten die Willkürlichkeit, die wir bei der Definition des Zusammenstoßes hereinbringen, auf. Nach dieser Sachlage wird man es verstehen, daß der Begriff der Persistenz der Geschwindigkeiten für den Gebrauch in solchen Fällen sehr geeignet ist, wo ein Zusammenstoß kein klar definiertes Ereignis darstellt.

11. Kapitel.

Viskosität.

363. Im 8. und 9. Kapitel haben wir eine rein mathematische Theorie entwickelt, die, wie wir gefunden haben, zu einer Erklärung der Erscheinungen der Viskosität, der Wärmeleitung und der Diffusion von Gasen führt. Obschon diese Theorie mathematisch vollkommen ist, ist sie nicht sehr geeignet, den physikalischen Mechanismus, der den Erscheinungen zugrunde liegt, aufzudecken.

Es gibt noch eine andere Methode, diese Probleme zu behandeln, bei der wir so eng als möglich den physikalischen Prozessen folgen, die in den Erscheinungen zutage treten. Diese Methode wollen wir nun untersuchen. Sie führt nicht zu Resultaten, die dieselbe mathematische Exaktheit besitzen würden, wie die frühere Methode, ihre Wichtigkeit liegt vielmehr darin, daß sie den wirkenden physikalischen Mechanismus bloßlegt. Mit einem kurzen Ausdruck kann man die drei betrachteten Erscheinungen als Transportphänomene bezeichnen. Viskosität ist ein Transport von Bewegungsgröße, Wärmeleitung ist ein Transport von Energie, und Diffusion ist ein Transport von Masse. Der Mechanismus des Transportes beruht auf der freien Weglänge; ein

Molekül, das eine freie Weglänge λ zurücklegt, überträgt in der Tat gewisse Beträge von Bewegungsgröße, Energie und Masse über eine Strecke λ . Wäre das Gas in einem stationären Zustand, so würde jeder solche Transport durch einen gleichen und entgegengesetzten Transport in der umgekehrten Richtung genau ausgeglichen werden, und der Gesamttransport müßte stets gleich Null sein. Ist das Gas jedoch nicht im stationären Zustand, so wird stets ein nicht ausgeglichener Rest übrigbleiben, und dieses Bestreben nach einem Ausgleich zeigt sich in den Erscheinungen, die wir studieren wollen.

Allgemeine Gleichungen der Viskosität.

364. Wir beginnen damit, die Bewegung in einem Gase zu diskutieren, in dem die Massengeschwindigkeit von Punkt zu Punkt variiert. In dem besonders betrachteten Punkte wollen wir die Achsen so wählen, daß die Massengeschwindigkeit parallel zur x -Achse ist, während die Flächen gleicher Geschwindigkeit parallel zur xy -Ebene liegen, daher ist in der Nachbarschaft des Punktes die Massengeschwindigkeit eine Funktion von z allein.

Wir schreiben μ für mu , das Moment irgend eines einzelnen Moleküls in der Richtung der x -Achse. Der Mittelwert von μ in irgend einem Punkte soll mit $\bar{\mu}$ bezeichnet werden, wobei $\bar{\mu}$ offenbar von Punkt zu Punkt in dem Gase variiert. In dem besonders betrachteten Punkte haben wir die Richtung unserer Achsen so gewählt, daß das Gas, was die Verteilung der $\bar{\mu}$ betrifft, in eine Reihe von Schichten parallel zur xy -Ebene zerlegt ist, so, daß $\bar{\mu}$ eine Funktion von z allein ist. Wir gehen nun daran, den Betrag von μ zu berechnen, der durch die Molekularbewegung durch eine der Ebenen $z = \text{const}$ transportiert wird.

Das der Berechnung zugrunde liegende physikalische Prinzip ist leicht zu erklären. Um eine bestimmte Vorstellung festzulegen, nehmen wir an, daß der Mittelwert von μ wächst, wenn z wächst, daß die Ebenen $z = \text{const}$ horizontal sind, und daß z wächst, wenn wir uns nach oben bewegen wie in Fig. 21. Die Moleküle werden die Ebenen $z = \text{const}$ in beiden Richtungen durchkreuzen. Jene jedoch, die irgend eine Ebene, sagen wir $z = 0$ in der Richtung nach unten durchkreuzen, werden, da sie aus einer Gegend kommen, wo der Mittelwert von μ für ein Molekül größer ist als längs der Ebene $z = z_0$, im Mittel einen

Wert von μ besitzen, der den der Ebene $z = z_0$ zukommenden übertrifft. Ebenso werden jene Moleküle, die diese Ebene in der Richtung nach oben passieren, im Mittel einen Wert von μ besitzen, der kleiner ist als der der Ebene $z = z_0$ zukommende. Da nun keine Massenbewegung parallel zur z -Achse besteht, ist die Zahl der Moleküle, die die Ebene $z = z_0$ in einer Richtung durchkreuzen, genau gleich der Zahl derer, die sie in entgegengesetzter Richtung passieren. Es wird daher eine größere Bewegungsgröße durch die Ebene $z = z_0$ nach abwärts getragen als nach aufwärts. Mit anderen Worten, es existiert ein abwärtsgerichteter Transport von Bewegungsgröße.

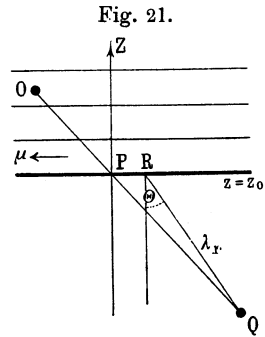
365. Für jedes einzelne Molekül, das die Ebene $z = z_0$ in irgend einem Punkte P trifft, wird der Betrag von μ , der durch die Ebene $z = z_0$ getragen wird, offenbar in Wirklichkeit von der ganzen Vorgeschichte des Moleküls abhängen, bevor es den Punkt P erreicht hat. Wir basieren unsere vorläufigen Berechnungen auf die Annahme, daß die Geschichte des Moleküls, die dem letzten Zusammenstoß vor dem Eintreffen in P , sagen wir bei Q voranging, unwesentlich sei. Dies würde zu rechtfertigen sein, wenn im Mittel alle Vorgeschichten vor Erreichung des Punktes Q gleich wahrscheinlich wären. Dies ist leider nicht so, wenn die Moleküle elastische Kugeln sind. Aus der im letzten Kapitel untersuchten Persistenz der Geschwindigkeiten folgt, daß ein Molekül, von dem man weiß, daß es nach P von Q aus gelangt ist, wahrscheinlich ursprünglich von einem Punkte ausgegangen ist, der weiter vom Punkte P entfernt ist als Q . Da jedoch der Betrag der Persistenz im allgemeinen von der besonders angenommenen Molekularstruktur abhängt, wird es am einfachsten sein, sie zunächst vollständig zu vernachlässigen, und dann nachträglich unsere Resultate für sie, soweit es geht, zu korrigieren.

366. Wir betrachten ein Molekül, das die Ebene $z = z_0$ in P trifft, nachdem es vorher in Q einen Zusammenstoß erlitten hat. Die Geschwindigkeitskomponenten des Moleküls seien u, v, w und die Geschwindigkeit denken wir uns aus zwei Teilen zusammengesetzt, nämlich:

a) einer Geschwindigkeit u_0 mit den Komponenten $u_0, 0, 0$ gleich der Massengeschwindigkeit des Gases in P ;

b) einer Geschwindigkeit c mit dem Komponenten $u - u_0$, v , w , der Molekulargeschwindigkeit des Moleküls relativ zu dem Gase in P .

In Fig. 21 sei QP der wirkliche in dem Gase vor der Ankunft des Moleküls in P zurückgelegte Weg. RP sei die von dem Gase in demselben Zeitintervall entsprechend seiner Massengeschwindigkeit u_0 , $0, 0$ zurückgelegte Strecke. Dann wird QR den von dem Molekül relativ zu der Massenbewegung des umgebenden Gases zurückgelegten Weg bedeuten. Wir wollen die Strecke QR mit λ_r bezeichnen und sie schließe mit der z -Achse den Winkel Θ ein.



Wir arbeiten mit der Hypothese, daß die Erwartung von μ für das betrachtete Molekül diejenige ist, welche dem Punkte Q zukommt. Wir nehmen sie daher gleich dem Mittelwert von μ im Punkte Q an, dessen z -Koordinate lautet

$$(755) \quad z_0 - \lambda_r \cos \Theta.$$

Da $\bar{\mu}$, der Mittelwert von μ , eine Funktion von z allein ist, so können wir den Wert von $\bar{\mu}$ längs der Ebene $z = \xi$ mit $\bar{\mu}(\xi)$ bezeichnen, und der Wert von $\bar{\mu}$ in Q wird sein

$$\bar{\mu}(z_0 - \lambda_r \cos \Theta).$$

Da λ_r im Vergleich zu dem Maßstab der Veränderungen von $\bar{\mu}$ klein ist, so kann dieser Ausdruck geschrieben werden

$$(756) \quad \bar{\mu}(z_0) - \lambda_r \cos \Theta \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial z} \right).$$

Das ist die Erwartung von μ für irgend ein Molekül, das die Ebene $z = z_0$ durchkreuzt und dabei eine Molekulargeschwindigkeit c besitzt, die mit der z -Achse den Winkel Θ bildet.

Da alle Richtungen dieser Molekulargeschwindigkeit als gleich wahrscheinlich angesehen werden können, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß Θ zwischen Θ und $\Theta + d\Theta$ liegt, proportional $\sin \Theta d\Theta$.

Die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit, die eine relative Molekulargeschwindigkeit besitzen, für die c und Θ innerhalb eines bestimmten engen Bereiches $dc, d\Theta$ liegen, kann daher gleich

$${}_{1/2} \nu f(c) \sin \Theta d\Theta dc$$

angesetzt werden, worin jedenfalls

$$\int_0^{\infty} f(c) dc = 1$$

sein muß.

Die Zahl derjenigen Moleküle, die eine Geschwindigkeit besitzen, die diesen Bedingungen genügt, und die die Flächeneinheit der Ebene $z = z_0$ in der Zeit dt durchkreuzen, ist gleich jener Zahl, die in irgend einem Zeitpunkt einen Zylinder mit der Basis Eins in der Ebene $z = z_0$ und mit der Höhe $c \cos \Theta dt$ erfüllen und daher gleich

$$(757) \quad {}_{1/2} \nu c f(c) \cos \Theta \sin \Theta d\Theta dc dt.$$

Jedes Molekül trägt im Mittel einen durch den Ausdruck (756) gegebenen Betrag von Bewegungsgröße mit sich. Das Gesamtmoment, das durch die Flächeneinheit der Ebene von den jetzt betrachteten Molekülen übertragen wird, ist daher gleich

$${}_{1/2} \nu c f(c) \left\{ \bar{\mu}(z_0) - \bar{\lambda}_r \cos \Theta \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial z} \right) \right\} \cos \Theta \sin \Theta d\Theta dc dt,$$

worin $\bar{\lambda}_r$ den Mittelwert von λ_r bedeutet und daher gleich ist dem Mittelwert der Strecke QR relativ zu dem bewegten Gase für alle Moleküle, die sich mit der Geschwindigkeit c relativ zu dem Gase bewegen. Offenbar ist $\bar{\lambda}_r$ dasselbe, wie das λ_c des § 343 und soll daher durch λ_c ersetzt werden.

Integrieren wir den eben erhaltenen Ausdruck nach Θ , so erhalten wir den Gesamttransport von Bewegungsgröße durch alle Moleküle mit Geschwindigkeiten zwischen c und $c + dc$, von beliebiger Richtung. Die Grenzen für Θ sind 0 und π , wobei die Werte von Θ von 0 bis $\frac{1}{2}\pi$ Moleküle betreffen, die die Ebene von unten durchkreuzen und die Werte von Θ von $\frac{1}{2}\pi$ bis π jene, die die Ebene von oben durchkreuzen. Das Resultat dieser Integration ist

$${}_{1/3} \nu c f(c) \lambda_c \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial z} \right) dc dt,$$

wobei ein negatives Vorzeichen anzeigt, daß der Transport von oben nach unten erfolgt. Durch weitere Integration von $c = 0$ bis $c = \infty$ erhalten wir den Gesamttransport von Bewegungsgröße durch die Flächeneinheit der Ebene in der Zeit dt

$$(758) \quad \frac{1}{3} \nu \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial z} \right) \int_0^{\infty} c \lambda_c f(c) dc dt = \frac{1}{3} \nu \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial z} \right) \bar{c} \bar{\lambda}_c dt,$$

worin $\bar{c} \bar{\lambda}_c$ den Mittelwert von $c \lambda_c$ über alle Moleküle des Gases bezeichnet.

Man könnte vielleicht meinen, daß man in der vorstehenden Überlegung hätte $\bar{\lambda}_r$ durch $\frac{1}{2} \lambda_c$ anstatt durch λ_c ersetzen sollen. Denn wenn QO (Fig. 21) die ganze freie Weglänge ist, die vor dem Zusammenstoß zurückgelegt wird, so ist kein Grund vorhanden, warum PO kleiner sein sollte als PQ , so daß der wahrscheinlichste Wert von PQ , wie man meinen sollte, gleich $\frac{1}{2} \lambda$ ist.

Der Irrtum in dieser Schlußweise wird offenbar, wenn wir überlegen, daß bei der Auswahl von freien Wegen nach dem Zufall durch Wahl von Punkten auf diesen freien Wegen die größeren freien Weglängen eine größere Wahrscheinlichkeit haben, ausgewählt zu werden, als die kleineren, da die Wahrscheinlichkeit dafür, daß irgend eine freie Weglänge ausgewählt werde, in der Tat genau proportional ihrer Länge ist. Der auf diese Weise ausgewählte mittlere Weg wird demnach viel länger sein, als der in § 33 berechnete. Um einzusehen, daß λ_c der richtige Wert für $\bar{\lambda}_r$ ist, bemerken wir, daß, nachdem ein Molekül P verlassen hat, seine Zusammenstoßwahrscheinlichkeiten genau gleich groß sind, mag es nun soeben einen Zusammenstoß in P erlitten haben, oder ungestört von Q gekommen sein. Daher ist $\overline{PO} = \lambda_c$ und daher durch eine ähnliche Überlegung $\overline{PQ} = \lambda_c$.

Ein einfaches Beispiel, das Boltzmanns Vorlesungen¹⁾ entnommen ist, wird diesen Punkt vielleicht noch besser beleuchten. In einer Serie von Würfeln mit einem sechsseitigen Würfel beträgt das mittlere Intervall zwischen zwei Einserwürfen offenbar fünf Würfe. Gehen wir jedoch von irgend einem beliebigen Zeitpunkt aus, so wird die mittlere Zahl von Würfeln, bis zum nächsten Mal ein Einserwurf vorkommt, wieder gleich Fünf sein

¹⁾ I, S. 72.

und ähnlich, wenn wir von irgend einem Zeitpunkt nach rückwärts schauen, wird die mittlere Zahl von Würfeln, seit ein Einswurf vorgekommen ist, ebenfalls Fünf betragen.

367. Wir setzen zweckmäßigerweise

$$(759) \quad c \bar{\lambda}_c = \bar{c} l,$$

worin l eine neue Größe ist, nämlich die auf eine bestimmte Weise berechnete mittlere freie Weglänge eines Moleküls. Die Art und Weise, in der dieses Mittel zu bilden ist, ist mit keiner der im letzten Kapitel beschriebenen Methoden identisch, so daß wir kein genaues Resultat erhalten, wenn wir im Falle elastischer Kugeln l durch irgend einen bekannten Wert der mittleren freien Weglänge ersetzen. Andererseits differieren die auf verschiedene Arten berechneten Mittelwerte nicht sehr von einander, und da unsere vorliegende Berechnung im besten Falle bloß eine Annäherung darstellt, so können wir für den Augenblick damit zufrieden sein, anzunehmen, daß l mit der bereits berechneten freien Weglänge identisch sei. Die Größe des in diesem Vorgang enthaltenen Fehlers soll später bestimmt werden.

368. Wir haben gezeigt, daß insgesamt der Transport von Bewegungsgröße pro Zeiteinheit durch die Flächeneinheit einer Ebene parallel zur xy -Ebene gleich ist

$$(760) \quad \frac{1}{3} \nu \bar{c} l \frac{\partial \bar{\mu}}{\partial z}.$$

Durch die Ebene $z + dz$ beträgt analog der Transport

$$\frac{1}{3} \nu \bar{c} l \left(\frac{\partial \bar{\mu}}{\partial z} + dz \frac{\partial^2 \bar{\mu}}{\partial z^2} \right),$$

so daß für die Schicht zwischen den Ebenen z und $z + dz$ der Gewinn an Bewegungsgröße gleich ist

$$\frac{1}{3} \nu \bar{c} l \frac{\partial^2 \bar{\mu}}{\partial z^2} dz.$$

Da μ gleich ist $m u_0$, können wir $\bar{\mu}$ durch $m u_0$ ersetzen und dieser Ausdruck nimmt die Form an

$$(761) \quad \frac{1}{3} \nu \bar{c} l m \frac{\partial^2 u_0}{\partial z^2} dz.$$

In einer zähen Flüssigkeit mit dem Viskositätskoeffizienten κ , die sich mit der Massengeschwindigkeit des Gases bewegt, deren

Komponenten gleich sind $u_0, 0, 0$, beträgt die Kraft pro Flächeneinheit der z -Ebene in der Richtung der x -Achse, auf die Flüssigkeitsschicht zwischen den Ebenen z und $z + dz$

$$(762) \quad \kappa \frac{\partial u_0}{\partial z}.$$

Ähnlich ist die Kraft auf die Ebene $z + dz$ in der entgegengesetzten Richtung gleich

$$(763) \quad \kappa \left(\frac{\partial u_0}{\partial z} + dz \frac{\partial^2 u_0}{\partial z^2} \right).$$

Der Betrag des Zuwachses der Bewegungsgröße pro Flächeneinheit in der Schicht zwischen diesen beiden Ebenen muß gleich der Resultierenden der beiden Kräfte (762) und (763) sein, nämlich

$$\kappa \frac{\partial^2 u_0}{\partial z^2} dz.$$

Dies wird identisch mit dem Ausdruck (761), wenn

$$(764) \quad \kappa = \frac{1}{3} \nu \bar{c} l m$$

gesetzt wird. Wir sehen daher, daß sich unser Gas genau so wie eine zähe Flüssigkeit verhalten wird, deren Viskositätskoeffizient nach Gleichung (764) gegeben ist. Ersetzen wir $m\nu$ durch ϱ , so nimmt dies die einfache Form an

$$(765) \quad \kappa = \frac{1}{3} \varrho \bar{c} l.$$

369. Aus den Resultaten unserer Entwicklung können wir nun einen Einblick in den molekularen Mechanismus der Viskosität im Falle eines Gases gewinnen. Denken wir uns zwei Moleküle mit den Geschwindigkeiten u, v, w und $-u, v, w$ aus einer Schicht, in der die Massengeschwindigkeit gleich $0, 0, 0$ ist, in eine Schicht mit der Massengeschwindigkeit $u_0, 0, 0$ eindringen. Sobald die Moleküle diese zweite Schicht erreicht haben, können wir uns ihre Geschwindigkeiten in zwei Teile geteilt denken, nämlich

$$u - u_0, v, w, \quad \text{und} \quad u_0, 0, 0$$

für das erste und

$$-u - u_0, v, w, \quad \text{und} \quad u_0, 0, 0$$

für das zweite. Der erste Teil stellt in jedem Falle eine Molekularbewegung, der zweite eine Massenbewegung dar. Nun haben wir in Gleichung (32) gesehen, daß die Gesamtenergie des Gases

als Summe der Energien der Molekular- und der Massenbewegung angesehen werden kann. Die Summe der Energien der Molekularbewegungen der beiden Moleküle, die wir betrachten, ist jedoch

$$\frac{1}{2} m [(u - u_0)^2 + v^2 + w^2] + \frac{1}{2} m [(-u - u_0)^2 + v^2 + w^2],$$

was man so schreiben kann

$$m(u^2 + v^2 + w^2) + m u_0^2.$$

Der erste Term ist gleich der Energie der Molekularbewegung der beiden Moleküle zu Beginn; der zweite Term stellt einen Zuwachs dar, von dem wir annehmen müssen, daß er auf Kosten der Massenbewegung des Gases erworben wurde. Die Erscheinung der Viskosität in Gasen besteht also im wesentlichen in der Entwertung der Energie der Massenbewegung in solche der Molekularbewegung; sie ist daher von einer Temperaturerhöhung in dem Gase begleitet.

Korrekturen im Falle der Annahme elastischer Kugelmoleküle.

370. Mangels einer genauen Kenntnis der molekularen Struktur haben wir zwei Fehler in unsere Rechnungen hineingebracht. Erstens haben wir die Persistenz der Geschwindigkeiten nach dem Stoße vernachlässigt, und zweitens haben wir den Unterschied zwischen den verschiedenen Möglichkeiten der Abschätzung der mittleren freien Weglänge außer acht gelassen. Nehmen wir an, daß die Moleküle elastische Kugeln seien, dann ist es möglich, den Betrag des Fehlers abzuschätzen, der durch diese beiden Vereinfachungen eingeführt wurde.

Wir wollen mit einer genauen Berechnung von $\overline{c\lambda_c}$ beginnen, um die Annahme von Gleichung (759) zu ersetzen. Wir brauchen dazu die Größe

$$(766) \quad \overline{c\lambda_c} = \int_0^{\infty} f(c) \lambda_c c dc,$$

wo λ_c dasselbe ist wie das λ_c von § 343. Setzen wir den Wert für λ_c aus Gleichung (717) ein und setzen

$$f(c) = \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} 4 \pi c^3 e^{-hm c^2},$$

so finden wir

$$\overline{c\lambda_c} = \int_0^{\infty} \frac{4 (hm)^{5/2} c^5 e^{-hm c^2}}{\pi v \sigma^2 \psi(c \sqrt{hm})} dc = \frac{4}{\pi \sqrt{hm} v \sigma^2} \int_0^{\infty} \frac{x^5 e^{-x^2} dx}{\psi(x)}.$$

Ist daher l durch Gleichung (759) definiert, so müssen wir setzen

$$l = \frac{\overline{c\lambda_c}}{c} = \overline{c\lambda_c} \sqrt{2hm} = \frac{8}{\sqrt{2}\pi\nu\sigma^2} \int_0^{\infty} \frac{x^5 e^{-x^2} dx}{\psi(x)}.$$

Das Integral kann nur durch Quadratur ausgewertet werden. Tabellen zu seiner Berechnung wurden von Tait¹⁾ angegeben. Das Integral wurde auch von Boltzmann²⁾ berechnet, dessen Ergebnis auf drei Stellen genau mit dem von Tait erhaltenen übereinstimmt.

Benutzen wir diesen Wert für das Integral, so finden wir

$$(767) \quad l = 1,051 \frac{1}{\sqrt{2}\pi\nu\sigma^2}.$$

Der für unseren Zweck nun genau berechnete Wert von l weicht demnach bloß um etwa 5 Proz. von der in § 33 berechneten Maxwell'schen freien Weglänge ab.

371. Wir wenden uns nun zu dem ernsteren Fehler, der durch Außerachtlassung der Persistenz der Geschwindigkeiten eingeführt wurde. Wir haben gefunden, daß in einem Gase, dessen Moleküle elastische Kugeln sind, diese Persistenz durch einen numerischen Faktor gemessen wird, der stets zwischen $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{3}$ enthalten ist, und dessen Mittelwert über alle Zusammenstöße gleich 0,406 ist.

Wenn im Mittel jedes Partikel einen Weg zurückgelegt hat, dessen Projektion auf die z -Achse gleich ξ ist, mit einer Geschwindigkeit, deren Komponente parallel zur Richtung der z -Achse gleich w ist, dann wissen wir, wenn wir die Bewegung rückwärts verfolgen, daß, was den vorhergehenden Weg jedes Moleküls betrifft, die Erwartung einer mittleren Geschwindigkeit parallel zur z -Achse gleich ist Θw , wo Θ die Persistenz mißt. Die Erwartung der Projektion dieses Weges auf die z -Achse kann daher gleich $\Theta\xi$ angenommen werden. Ähnlich kann man annehmen, daß die Erwartung der Projektion eines jeden diesen Wegen vorangehenden Weges gleich ist $\Theta^2\xi$ usw.

Daraus folgt, daß wir annehmen können, daß jedes Molekül, wenn wir die Bewegung eine genügend weite Strecke rückwärts

¹⁾ Collected Works 2, 152 und 178.

²⁾ Wiener Sitzungsber. 84, 45 (1881).

verfolgen, nicht aus einer Entfernung ξ , entlang der x -Achse gemessen, gekommen ist, sondern aus einer Entfernung

$$(768) \quad \xi + \Theta \xi + \Theta^2 \xi + \dots = \frac{\xi}{1 - \Theta}.$$

Wir dürfen jedoch nicht annehmen, daß jedes Molekül bei seiner Ankunft an der Ebene $z = z_0$ im Mittel einen Wert von μ besitzt, der der Ebene $z = z_0 + \frac{\xi}{1 - \Theta}$ zukommt. Denn das Molekül hat nicht eine Strecke $\frac{\xi}{1 - \Theta}$ ungestört zurückgelegt und bei jedem Zusammenstoß wird ein gewisser Betrag von diesem Überschuß an Bewegungsgröße mit dem zusammenstoßenden Molekül geteilt worden sein. Am plausibelsten erscheint die einfache Annahme, daß bei jedem Zusammenstoß der Überschuß an Bewegungsgröße über diejenige, welche dem Punkte zukommt, in dem der Zusammenstoß stattfindet, halbiert wird, indem er zur Hälfte an das stoßende Molekül übergeht und zur Hälfte bei dem ursprünglichen Molekül verbleibt. Machen wir diese Annahme, so ist es klar, daß der zu erwartende Überschuß an Bewegungsgröße nicht so groß ist, als ob die Bewegung ungestört über eine Strecke erfolgt wäre, die durch den Ausdruck (768) gegeben wird, sondern eine Strecke

$$(769) \quad \xi + \frac{1}{2} \{ \Theta \xi + \frac{1}{2} [\Theta^2 \xi + \frac{1}{2} (\Theta^3 \xi + \dots)] \} = \frac{\xi}{1 - \frac{1}{2} \Theta}.$$

Setzen wir $\Theta = 0,406$, so wird dies gleich $1,255 \xi$.

372. Daraus folgt, daß der Persistenz der Geschwindigkeiten, falls die Moleküle elastische Kugeln sind, angenähert Rechnung getragen werden kann, wenn wir annehmen, daß die freie Weglänge in den Formeln für die Viskosität gleich ist der mittleren freien Weglänge multipliziert mit einem Faktor 1,255. Kombinieren wir dies mit dem Ausdruck (767), so finden wir, daß wir als freie Weglänge in der Formel für die Viskosität setzen müssen

$$l = \frac{1,317}{\sqrt{2} \pi \nu \sigma^2}.$$

Eine bessere Näherung kann man erzielen, wenn man den Faktor $1/(1 - \frac{1}{2} \Theta)$ in den Integranden von § 370 vor der Integration einsetzt, wobei der Wert von Θ aus der Tabelle auf

S. 335 entnommen wird. Als Resultat einer angenäherten Integration durch Quadratur finde ich

$$(770) \quad l = \frac{1,382}{\sqrt{2 \pi \nu \sigma^2}}.$$

Daher ist in einem Gase, in dem die Moleküle elastische Kugeln sind, der Viskositätskoeffizient [Gleichung (765)] angenähert gegeben durch

$$(771) \quad \kappa = \frac{1}{3} \rho \bar{c} l = 0,461 \frac{m \bar{c}}{\sqrt{2 \pi \sigma^2}}.$$

373. Obgleich diese Formel unzweifelhaft besser ist als Formel (765), ist sie doch bloß eine Approximation. Es wäre zweifellos möglich, die eben durchgeführten groben Näherungen zu verbessern und so ein der Wahrheit näherstehendes Resultat zu erhalten.

Dies dürfte jedoch nicht nötig sein, da man genaue numerische Resultate durch die mathematischen Methoden der Kapitel 8 und 9 erhalten kann. Chapman gelangte, Maxwells Methode folgend, in seiner ersten Arbeit¹⁾ zu der Formel

$$(772) \quad \kappa = \frac{5 \pi}{32} \frac{m \bar{c}}{\sqrt{2 \pi \sigma^2}} = 0,491 \frac{m \bar{c}}{\sqrt{2 \pi \nu \sigma^2}}.$$

Dies konnte jedoch, wie bereits erläutert wurde²⁾, bloß als Annäherung angesehen werden, da festgesetzt worden war, die Funktion Φ nur bis zu Gliedern dritter Ordnung zu entwickeln. In einer späteren Arbeit³⁾ untersuchte Chapman den Fehler dieser Annäherung, indem er sukzessive weitere Näherungen suchte und fand, daß die weiteren Annäherungen der Reihe nach verlangen, daß der numerische Faktor 0,491 mit 1,01485, 1,01588, 1,01606 multipliziert werde. Diese Zahlen konvergieren deutlich sehr rasch gegen eine Zahl, die auf drei Dezimalen genau gleich 1,016 angenommen werden kann, und wir können daher annehmen, daß der wahre Wert von κ gleich 1,016 mal größer ist als der durch Gleichung (772) gegebene oder

$$(773) \quad \kappa = 0,499 \frac{m \bar{c}}{\sqrt{2 \pi \sigma^2}}.$$

¹⁾ Phil. Trans. (A) **211**, 433 (1911).

²⁾ Siehe Fußnote, S. 279.

³⁾ Phil. Trans. (A) **216**, 279 (1915).

Enskog sieht in der bereits erwähnten Arbeit¹⁾ ebenfalls die Formel (772) als eine erste Näherung an und berechnet zwei weitere Näherungen für alle negativen Potenzen der Entfernung. Für elastische Kugeln stimmt seine Annäherung mit der zweiten Approximation von Chapman überein, indem der Korrektionsfaktor 1,0150 beträgt. Es kann also Formel (773) als vollkommen begründet angesehen werden.

Veränderung von κ mit der Dichte.

374. Gleichung (773) zeigt, daß theoretisch κ unabhängig von der Dichte des Gases ist, wenn man die Moleküle als elastische Kugeln ansieht.

In der Tat ist es, was für eine Struktur auch immer wir den Gasmolekülen zuschreiben, klar, daß l in erster Näherung umgekehrt proportional zu der Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit des Gases variieren wird. Daher liefert Gleichung (765) einen Wert von κ , der von ν unabhängig ist, und wir erhalten das Maxwell'sche Gesetz:

Der Viskositätskoeffizient eines Gases ist unabhängig von seiner Dichte.

Trotz seiner scheinbaren Unwahrscheinlichkeit wurde dieses Gesetz von Maxwell auf rein theoretischer Grundlage vorausgesagt, und seine spätere experimentelle Bestätigung bildet einen der schlagendsten Triumphe der kinetischen Theorie.

Einige physikalische Konsequenzen dieses Gesetzes sind von Interesse und mitunter überraschend. So ist z. B. nach dem bekannten Gesetz von Stokes die Endgeschwindigkeit einer durch eine zähe Flüssigkeit fallenden Kugel gegeben durch

$$v = \frac{g(M - M_0)}{6\pi a \kappa},$$

wo a , M der Radius und die Masse der Kugel sind und M_0 die Masse der verdrängten Flüssigkeit. Da nach Maxwell κ unabhängig von der Dichte ist, so folgt, daß innerhalb der Grenzen, in denen das Stokessche Gesetz zutrifft, die Endgeschwindigkeit einer durch Luft oder ein anderes Gas fallenden Kugel unabhängig von der Dichte des Gases ist oder, genauer gesagt, bloß durch das Glied $M - M_0$ von der Gasdichte abhängt, das nur unwesent-

¹⁾ Siehe Fußnote, S. 291.

lich von M verschieden ist. Es wird also eine kleine Kugel ebenso schnell durch ein dichtes Gas fallen, wie durch ein dünnes. Ferner sollte der Luftwiderstand eines Pendels unabhängig von der Gasdichte sein, so daß die Schwingungen eines Pendels ebenso schnell in einem dünnen wie in einem dichten Gase abklingen sollten, was tatsächlich, wie Boyle im Jahre 1660 gefunden hat, der Fall ist ¹⁾.

Gleichzeitig müssen wir aber erwähnen, daß das Maxwellsche Gesetz keineswegs durch das Experiment vollständig bestätigt wird. Meyer ²⁾ gibt eine vollständige und detaillierte Übersicht einer Anzahl verschiedener Experimente, die dazu bestimmt und dahin ausgesonnen waren, dieses Gesetz, zu prüfen, und schließt, daß die Abweichungen von dem Gesetz die sich aus diesen Experimenten ergeben, nicht so groß sind, daß das Gesetz innerhalb der Grenzen des Druckes von 1 bis $\frac{1}{60}$ Atm. ungültig wäre ³⁾.

Das vielleicht interessanteste Beispiel für ein solches Experiment stellt eine Versuchsreihe von Maxwell selbst dar ⁴⁾. Er hängte drei Kreisscheiben parallel und koaxial horizontal auf einer gemeinsamen Achse an einem Torsionsfaden auf, derart, daß sie zwischen vier parallelen und festen Scheiben schwingen konnten. War das fragliche Gesetz richtig, so sollten die Schwingungen wie bei Boyles Pendelexperiment ebenso rasch abklingen, ob nun die Luft dicht oder dünn war, oder sollte die Veränderung doch wenigstens nur eine kleine Differenz aufweisen, von der Art der oben bei der Besprechung des Stokesschen Gesetzes erwähnten. Die folgende Tabelle enthält die Werte des logarithmischen Dekrementes, die von Maxwell experimentell gefunden wurden, und ebenso die von ihm unter der Annahme eines konstanten Viskositätskoeffizienten berechneten Werte:

Druck (Zoll Quecksilber)	Logarithmisches Dekrement	
	Beobachtet	Berechnet
0,54	0,157	0,156
5,68	0,156	0,156
20,09	0,152	0,153
29,29	0,153	0,154

¹⁾ Thomson und Poynting: Properties of Matter, S. 218.

²⁾ Kinetische Theorie der Gase, S. 133 ff.

³⁾ Siehe auch Winkelmanns Handb. d. Phys. (2. Aufl.) 1, 1399, 1406.

⁴⁾ Phil. Trans. 156, 249 (1866).

Bei beträchtlich höheren Drucken versagt das Maxwell'sche Gesetz für gewisse Gase vollständig. So geben z. B. die folgenden Zahlen die Viskosität von Kohlendioxyd bei hohen Drucken ¹⁾ und bei einer Temperatur von 32,6° C wieder:

Druck (Atmosphären)	Dichte	κ
60,3	0,170	0,000 189
69,9	0,240	0,000 214
74,6	0,310	0,000 241
76,6	0,380	0,000 273
77,2	0,450	0,000 315
77,6	0,520	0,000 367
78,2	0,590	0,000 426
80,7	0,660	0,000 496
88,5	0,730	0,000 575
107,3	0,800	0,000 678

Eine ähnliche Abhängigkeit der Viskosität von der Dichte wurde auch in Wasserstoff bei mäßigen Drucken von Kamerlingh Onnes, Dorsman und Weber beobachtet ²⁾.

Im entgegengesetzten Grenzfall sehr kleiner Drucke muß eine beträchtliche Abweichung vom Maxwell'schen Gesetz deshalb eintreten, weil die freien Weglängen mit den Dimensionen des Gefäßes, in dem das Experiment vor sich geht, vergleichbar werden oder sie sogar übertreffen. Hat das Molekül nicht genügend Raum, um eine freie Weglänge zurückzulegen, die gleich der in § 366 angenommenen theoretischen freien Weglänge wäre, so muß die resultierende Formel für die Viskosität offenbar versagen. Kann l wegen der Anordnung der Apparate nicht größer sein als ein gewisser Wert l_0 , so kann κ [vgl. Gleichung (765)] nicht größer sein als $\frac{1}{3} \rho \bar{c} l_0$ und muß daher mit ρ verschwinden. Man findet, daß dies tatsächlich der Fall ist. Crookes ³⁾ maß die Viskosität von Gasen bei Drucken von bloß einigen tausendstel Millimetern Quecksilber und erhielt viel kleinere Werte als bei höheren Drucken, die mit der Dichte des Gases gegen Null strebten.

¹⁾ Versuche von Warburg und v. Babo, Wied. Ann. 17, 390 (1882) und Berl. Sitzungsber., S. 509 (1882). Die hier angegebenen Zahlen sind die von Warburg nach Verbesserung durch Brillouin (Leçons sur la viscosité des fluides, 1907).

²⁾ Communications from the Leiden Phys. Laboratory, 134 a (1913).

³⁾ Phil. Trans. 172, 387.

Änderung von κ mit der Temperatur.

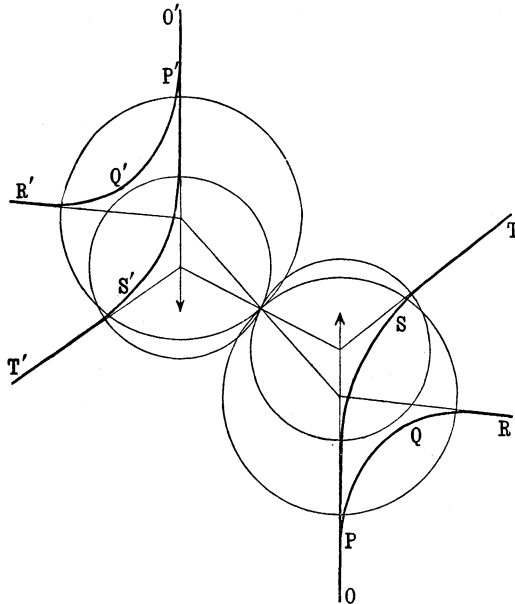
375. Da \bar{c} proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur ist, so geht aus Formel (773) hervor, daß der Wert von κ , wenn die Moleküle wirklich elastische Kugeln wären, der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional sein müßte.

Tatsächlich hat man gefunden, daß κ beträchtlich rascher mit der Temperatur anwächst. Diese Abweichung zwischen dem Experiment und dem theoretischen Werte, der unter der Annahme, daß die Moleküle elastische Kugeln seien, erhalten wurde, hätte man jedoch voraussagen können. Die Annahme ist ja bestenfalls eine Näherung, und wir müssen der Reihe nach untersuchen, welche Abweichungen von den Resultaten, zu denen sie führt, zu erwarten sind.

Die Besonderheit eines Systems elastischer Kugeln besteht darin, daß die Bewegung geometrisch gleich bleibt, wenn die Geschwindigkeit jeder Kugel im selben Verhältnis vergrößert wird. Um daher die Bewegung zweier Kugeln nach einem Zusammenstoß zu bestimmen, ist es bloß notwendig, die Richtungen der Bewegung vor dem Stoße und das Verhältnis ihrer Geschwindigkeiten zu kennen; wir brauchen nicht die wahren Werte dieser Geschwindigkeiten. Nehmen wir jedoch an, daß die Moleküle von Kraftfeldern umgeben sind, so ist dies nicht mehr richtig: die Bahnen nach dem Stoße hängen nicht allein von dem Verhältnis der Geschwindigkeiten ab, sondern von der absoluten Größe dieser Geschwindigkeiten. Es seien z. B. in Fig. 22 $OPQR$, $O'P'Q'R'$ die Bahnen, welche beschrieben werden, wenn zwei von Kraftfeldern umgebene Moleküle einander begegnen, wobei die Figur der Einfachheit halber für den Fall gezeichnet ist, daß die beiden Geschwindigkeiten gleich und entgegengesetzt sind. Nehmen wir nun an, daß sich die Moleküle vor der Begegnung entlang denselben Linien bewegen, jedoch jedes mit einer doppelt so großen Geschwindigkeit wie früher, so wird die Bahn eine andere sein. Denn offenbar wird die größere Geschwindigkeit jedes Molekül weiter in das Kraftfeld des anderen hineinführen, bevor die Mittelpunkte der beiden Moleküle ihre kürzeste Distanz voneinander erreichen, so daß die beschriebene Bahn anstatt $OPQR$ sagen wir $OPST$ sein wird.

Wir können jedoch durch eine einfache geometrische Konstruktion die Größe der beiden Kugeln finden, die Bahnen mit denselben Ablenkungen wie $OPQR$ oder $OPST$ beschreiben würden. Führen wir die Konstruktion für die beiden Bahnen der Fig. 22 aus, so finden wir, daß die Größe der Kugel für die

Fig. 22.



erstere Bahn, die mit der kleinen Geschwindigkeit durchlaufen wird, größer ist als die für die letztere Bahn, die mit der größeren Geschwindigkeit durchlaufen wird. Wenn wir also unsere Moleküle durch Kugeln darstellen wollen, so müssen wir annehmen, daß die Größe dieser Kugeln abnimmt, wenn die mittlere Molekulargeschwindigkeit zunimmt oder die Temperatur steigt.

376. Wir müssen also annehmen, daß in Formel (773) κ von der Temperatur sowohl durch den Faktor \bar{c} im Zähler, wie durch den Faktor σ^2 im Nenner abhängt. Der Wert von κ wird sich demgemäß nicht wie die Quadratwurzel aus der Temperatur verändern, sondern rascher.

In Meyers Kinetischer Gastheorie¹⁾ findet man eine ganze Anzahl von Experimenten, die dazu dienen sollen, die Veränderung von κ mit der Temperatur zu untersuchen. Die folgende Tabelle enthält die Änderungen von κ mit der Temperatur, wie sie Schultze²⁾ für die Gase Helium und Argon gefunden hat, zusammen mit den entsprechenden Werten von $1/2 \sigma$, die daraus mit Benutzung von Formel (773) berechnet wurden.

Gas	Temperatur °C	κ (beobachtet)	κ (berechnet)
Helium	15,3	0,000 196 9	1,08 · 10 ⁻⁸
„	99,6	0,000 234 8	1,04 · 10 ⁻⁸
„	184,6	0,000 269 9	1,02 · 10 ⁻⁸
Argon	14,7	0,000 220 8	1,81 · 10 ⁻⁸
„	99,7	0,000 273 3	1,74 · 10 ⁻⁸
„	183,7	0,000 322 4	1,68 · 10 ⁻⁸

377. Eine Tabelle, die die Änderungen von σ mit der Temperatur ausdrückt, gewährt einen gewissen, wenn auch beschränkten Einblick in das die Moleküle umgebende Kraftfeld. Denn der berechnete Wert von σ ist grob ausgedrückt die mittlere Distanz, bis zu der sich die Mittelpunkte zweier Moleküle beim Stoße nähern können, so daß im Mittel die gegenseitige potentielle Energie zweier Moleküle in einer Entfernung σ gleich ist der kinetischen Energie der Geschwindigkeiten längs der Zentrallinie vor dem Stoße.

Nach Formel (52) ist der Mittelwert von V^2 , dem Quadrat der Relativgeschwindigkeit vor dem Stoße, gleich $2/3 C^2$. Das mittlere Geschwindigkeitsquadrat jedes Moleküls relativ zum Schwerpunkt der beiden zusammenstoßenden Moleküle wird also gleich $1/3 C^2$ sein. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Richtung dieser Geschwindigkeit mit der Zentrallinie einen Winkel zwischen Θ und $\Theta + d\Theta$ einschließt, ist gleich $2 \sin \Theta \cos^3 \Theta d\Theta$, so daß das mittlere relative Geschwindigkeitsquadrat längs der Zentrallinie $V \cos \Theta$ gleich ist

$$\frac{2}{3} C^2 \int_0^{\pi/2} 2 \sin \Theta \cos^3 \Theta d\Theta = \frac{1}{3} C^2.$$

¹⁾ § 75, S. 157.

²⁾ Ann. d. Phys. 6, 302, 1901 für Helium und 5, 140, 1901 für Argon.

Die kinetische Energie, die von dem intermolekularen Kraftfeld verbraucht wurde, wenn die Moleküle im Mittel an dem Punkte ihrer kleinsten gegenseitigen Entfernung im Abstand σ angelangt sind, ist daher $\frac{1}{3} m C^2$ oder RT .

Wir können also sagen, daß die gegenseitige potentielle Energie zweier Moleküle in einer gegenseitigen Distanz σ gleich RT sein wird, wo T die dem betreffenden Werte σ entsprechende Temperatur ist. Die Abstoßungskraft zwischen zwei Molekülen in der Entfernung σ ist demnach $-R \frac{dT}{d\sigma}$.

Lautet z. B. das Kraftgesetz μr^{-s} , so muß gelten

$$\frac{\mu}{\sigma^s} = -R \frac{dT}{d\sigma},$$

was nach Integration liefert

$$(774) \quad \sigma = \left[\frac{\mu}{RT(s-1)} \right]^{\frac{1}{s-1}}.$$

Bei dieser Überlegung haben wir angenommen, daß σ die kürzeste Entfernung zweier Moleküle bei einer Begegnung sei; wenn nun die Bahnen alle gekrümmt sind, so ist dies nicht genau dasselbe wie der Durchmesser der durch eine Konstruktion nach Art von Fig. 22 erhaltenen äquivalenten Kugel. Gleichung (774) wird also einen Wert von σ liefern, der noch um einen numerischen Faktor falsch ist. Dieser Faktor wird jedenfalls für verschiedene Werte von s variieren. Er wird sich für elastische Kugeln auf Eins reduzieren und wird sich davon am meisten für den kleinsten Wert von s unterscheiden.

378. Man wird sich erinnern, daß wir in § 172 gefunden haben, daß zum Zwecke der Berechnung des Druckes Moleküle mit einem Kraftgesetz μr^{-s} als elastische Kugeln angesehen werden können, wenn man sich σ gegeben denkt durch

$$(775) \quad \sigma = \left[\frac{\mu}{RT(s-1)} \right]^{\frac{1}{s-1}} \sqrt[3]{\Gamma \left(1 - \frac{3}{s-1} \right)},$$

was mit (774) bis auf den numerischen Faktor übereinstimmt. Wir sehen also, daß Moleküle, die in Wirklichkeit punktförmige Kraftzentren sind, als elastische Kugeln behandelt werden können,

sowohl was den Druck als auch was die Viskosität betrifft, die Kugeln müssen jedoch in beiden Fällen verschiedene Größe haben.

Ist s beinahe unendlich — d. h. sind die Moleküle sehr hart —, dann werden die Formeln (774) und (775) identisch. Für kleinere Werte von s jedoch wird der Unterschied zwischen ihnen immer beträchtlicher. Der kleinste Wert von s , der, wie man annehmen kann, in einem Gase vorkommt, ist wahrscheinlich ungefähr $s = 5$ (vgl. § 380), und für $s = 5$ ist

$$(776) \quad \sqrt[3]{\Gamma\left(1 - \frac{3}{s-1}\right)} = \sqrt[3]{\Gamma(3/4)} = 1,5363.$$

Für ein Gas wie Kohlendioxyd also, für das $s = 5,2$ ist, können wir eine Differenz von etwa 50 Proz. zwischen den aus der Viskosität und aus dem Boyleschen Gesetz berechneten Werten von σ erwarten.

In einem solchen Falle jedoch versagt die Berechnung aus dem Boyleschen Gesetz, da b , das nach Gleichung (341) wie $T^{-3/4}$ variieren sollte, bei der experimentellen Auswertung als unabhängig von der Temperatur angenommen ist.

379. Welcher Wert auch immer dem numerischen Faktor zukommt, auf jeden Fall müßte $\frac{1}{\sigma^2}$ wie T^{s-1} variieren und α wie T^n , wo

$$(777) \quad n = \frac{1}{2} + \frac{2}{s-1}.$$

Es ist interessant, daß man, wie zum erstenmal von Lord Rayleigh¹⁾ gezeigt wurde, dieses Resultat durch eine bloße Dimensionsbetrachtung ohne eine genaue Analyse oder eine ins einzelne gehende Untersuchung des Mechanismus der Viskosität erhalten kann.

Denn α , der Viskositätskoeffizient, kann bloß von den folgenden Größen abhängen: m und C , die die Masse und die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle messen, μ , welches die Entfernung mißt, bei der ihre gegenseitige Wirkung eine bestimmte Intensität erreicht (als Ersatz für die „Größe“ des Moleküls, die nun

¹⁾ Proc. Roy. Soc. 66, 68.

bedeutungslos geworden ist) und ν die Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter. Es ist, wie in § 374, klar, daß κ von ν unabhängig und daher als Funktion von m , C und μ ausdrückbar sein muß.

Die physikalischen Dimensionen von κ , m , C und μ sind die folgenden:

κ	ist von der Dimension	$ML^{-1} T^{-1}$
m	"	"
C	"	"
μ	"	"
		$ML^s + 1 T^{-2}$.

Daher muß κ proportional

$$(m^{s+1} C^s + 3\mu^{-2})^{\frac{1}{s-1}}$$

sein, da dies die einzige Art ist, in der man m , C und μ so kombinieren kann, daß eine Größe von derselben Dimension wie κ herauskommt. Beobachtet man, daß κ wie die n -te Potenz der absoluten Temperatur variiert und daher wie die $2n$ -te Potenz von C , so haben wir die Beziehung

$$(778) \quad 2n = \frac{s+3}{s-1},$$

was mit der durch Gleichung (777) gelieferten Relation identisch ist.

380. Für eine große Zahl von Substanzen findet man aus den Versuchen, daß κ ungefähr wie eine Potenz von T variiert und sich mit recht befriedigender Genauigkeit durch die Formel

$$(779) \quad \kappa = \kappa_0 \left(\frac{T}{273,1} \right)^n$$

darstellen läßt, worin offenbar κ_0 der Viskositätskoeffizient bei 0°C ist.

Die Moleküle solcher Substanzen lassen sich als punktförmige Kraftzentren ansehen, die einander gemäß dem Gesetz μ/r^s abstoßen, wo s durch Gleichung (778) gegeben ist.

Die folgende Tabelle gibt die Werte von n an, die man für verschiedene Substanzen beobachtet hat, zusammen mit den Werten von s , die aus Gleichung (778) berechnet sind. Ein Beispiel dafür, wie gut die Übereinstimmung zwischen Formel (779) und der Beobachtung ist, werden wir später (§ 383) angeben.

Werte von n und s .

Gas	Quelle ¹⁾	Wert von n (beobachtet)	Wert von s (berechnet)
Wasserstoff	1	0,681	12,05
	4	0,70	11,0
Helium	1	0,681	12,05
	2	0,6852	11,80
	3	0,647	14,6
Stickstoff	4	0,74	9,3
Kohlenmonoxyd	4	0,74	9,3
Luft	1	0,754	8,87
Sauerstoff	1	0,782	8,09
	4	0,80	7,7
Argon	1	0,815	7,36
	2	0,8227	7,19
Stickoxydul	4	0,93	5,6
Kohlendioxyd	4	0,98	5,2

381. Die Sutherlandsche Formel. Die Annahme, daß die Molekularkraft wie eine negative Potenz der Entfernung abfällt, führt zu Formel (774), die verlangt, daß σ bei hohen Temperaturen vollständig verschwindet. Es scheint wahrscheinlicher, daß ein Molekül einen harten Kern besitzt, der von anderen Molekülen nicht durchdrungen werden kann, wie heftig auch immer der Zusammenstoß zwischen ihnen sei.

Die Sutherlandsche Formel²⁾ ist auf gewissen physikalischen Annahmen aufgebaut, die auf die Annahme hinauslaufen, daß der effektive Wert von σ bei der Temperatur T gleich

$$(780) \quad \sigma^2 = \sigma_\infty^2 \left(1 + \frac{C}{T}\right)$$

sei, worin C , σ_∞ Konstanten sind, nämlich σ_∞ der Wert von σ für $T = \infty$ und daher der Durchmesser des harten Kernes des Moleküls und C die Temperatur, bei der $\sigma^2 = 2\sigma_\infty^2$.

¹⁾ Quelle: 1. Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 66, 68 und Collected Scientific Papers 4, 452 und 481. 2. Schultze, Ann. d. Phys. 5, 163 und 6, 310. 3. Kamerlingh Onnes und Sophus Weber, Communications from the Leiden Phys. Laboratory 134 b, 18. 4. Von Obermeyer, Wiener Sitzungsber. (2) 73, 433.

²⁾ Phil. Mag. (5) 36, 507 (1893).

Ist l die freie Weglänge bei der Temperatur T und l_0 ihr Wert bei 0°C , so muß gelten

$$\frac{l}{l_0} = \frac{\sigma_{\theta=0}^2}{\sigma^2} = \frac{1 + \frac{C}{273,1}}{1 + \frac{C}{T}}$$

Das ist die Sutherlandsche Formel für die freie Weglänge. Daraus folgt sofort, daß

$$\frac{\kappa}{\kappa_0} = \frac{\bar{c}l}{(\bar{c}l)_{\theta=0}} = \left(\frac{T}{273,1}\right)^{1/2} \frac{1 + \frac{C}{273,1}}{1 + \frac{C}{T}}$$

oder

$$\kappa = \kappa_0 \left(\frac{T}{273,1}\right)^{3/2} \frac{C + 273,1}{C + T},$$

und das ist die Formel von Sutherland für die Viskosität bei der Temperatur T .

382. Für viele Gase mißt diese Formel mit bemerkenswertem Erfolg die Änderung der Viskosität mit der Temperatur. Als Illustration mögen die folgenden Tabellen dienen, die aus einer Arbeit von Breitenbach entnommen sind¹⁾, in denen die beobachteten und die berechneten Werte der Viskosität verglichen sind.

Äthylen ($\kappa_0 = 0,000\ 096\ 13$, $C = 225,9$)			Kohlendioxyd ($\kappa_0 = 0,000\ 138\ 79$, $C = 239,7$)		
Temperatur $^\circ\text{C}$	κ (beobachtet)	κ (berechnet)	Temperatur $^\circ\text{C}$	κ (beobachtet)	κ (berechnet)
— 21,2	0,000 089 1	0,000 089 0	— 20,7	0,000 129 4	0,000 128 4
15,0	100 6	101 2	15,0	145 7	146 2
99,3	127 8	127 8	99,1	186 1	185 7
182,4	153 0	151 9	182,4	222 1	221 6
302,0	182 6	183 3	302,0	268 2	268 6

¹⁾ Ann. d. Phys. **6**, 168.

Folgendes sind die für C von verschiedenen Beobachtern gefundenen Werte:

Helium	$C = 80,3$ (Schultze), 78,2 (Schmitt).
Argon	$C = 169,9$ (Schultze), 174,6 (Schmitt).
Krypton	$C = 142$ (Rankine).
Xenon	$C = 252$ (Rankine).
Wasserstoff . .	$C = 72,2$ (Rayleigh), 71,7 (Breitenbach), 79 (Sutherland), 83 (Schmitt).
Stickstoff . . .	$C = 110,6$ (Bestelmeyer), 113 (Schmitt).
Kohlenmonoxyd	$C = 100$ (Sutherland).
Luft	$C = 111,3$ (Rayleigh), 119,4 (Breitenbach), 113 (Sutherland).
Stickoxyd . .	$C = 195$ (Sutherland).
Sauerstoff . .	$C = 127$ (Sutherland), 138 (Schmitt).
Chlor	$C = 199$ (Sutherland).
Stickoxydul . .	$C = 260$ (Sutherland).
Kohlendioxyd .	$C = 239,7$ (Breitenbach), 277 (Sutherland).
Äthylen . . .	$C = 225,9$ (Breitenbach), 272 (Sutherland).
Methylchlorid .	$C = 454$ (Breitenbach).

383. Andererseits hat Kamerlingh Onnes¹⁾ ganz unzweifelhaft festgestellt, daß die Viskosität von Helium bei tiefen Tem-

Viskosität von Helium.

Temperatur °C	κ (beobachtet)	$\kappa_0 \left(\frac{T}{273,1} \right)^{0,647}$	κ (berechnet, Sutherland)
183,7	0,000 268 1	0,000 263 2	0,000 268 2
99,8	233 7	230 9	234 5
18,7	198 0	197 0	197 9
17,6	196 7	196 5	197 4
— 22,8	178 8	178 3	177 1
— 60,9	158 7	160 3	156 3
— 70,0	156 4	155 8	151 3
— 78,5	150 6	151 5 ²⁾	146 0
— 102,6	139 2	138 9	131 7
— 183,3	091 86	091 85	074 5
— 197,6	081 76	082 13	062 8
— 198,4	081 32	081 55	062 1
— 253,0	034 98	034 89	013 5
— 258,1	029 46	028 87	009 2

¹⁾ Kamerlingh Onnes und Sophus Weber, Communications from the Leiden Phys. Laboratory 134 b, 18.

²⁾ Dieser Posten, der offensichtlich in der Originaltabelle falsch war, wurde neu berechnet.

peraturen durch die Sutherlandsche Formel nicht im entferntesten mit der Genauigkeit dargestellt werden kann, wie mit der einfacheren Formel (779). Das zeigt die Tabelle auf S. 363: die erste Spalte enthält die für Helium beobachteten Werte von κ , die zweite die aus Formel (779) berechneten, unter der Annahme

$$\kappa_0 = 0,000\ 188\ 7, n = 0,647,$$

während die dritte Kolonne die nach der Sutherlandschen Formel berechneten Werte mit $C = 78,2$ enthält.

Sehr ähnliche Resultate erhielten Kamerlingh Onnes, Dorsman und Weber¹⁾ auch für Wasserstoff.

Das allgemeine Versagen der Sutherlandschen Formel bezüglich der Darstellung der Viskosität bei tiefen Temperaturen wurde von Schmidt, Bestelmeyer, Vogel und anderen²⁾ festgestellt und diskutiert.

Allgemeine Formel für den Viskositätskoeffizienten.

Das Kraftgesetz μr^{-s} .

384. Wir haben gesehen, daß man Moleküle, die einander gemäß dem Gesetz μr^{-s} anziehen, als elastische Kugeln ansehen kann, die einen effektiven Durchmesser haben, der bis auf eine multiplikative Konstante durch Gleichung (774) gegeben ist; setzen wir diesen Wert für σ in die Gleichung (765) oder (773) ein, so zeigt sich, daß der Viskositätskoeffizient durch eine Gleichung von der Gestalt

$$(781) \quad \kappa = A \sqrt{m R T} \left[\frac{R T (s-1)}{\mu} \right]^{s-1}$$

gegeben sein muß, wo A eine numerische Konstante ist.

Chapman³⁾ hat mit Benutzung der bereits erläuterten Methode den Wert dieser Konstanten bestimmt. In erster Näherung fand er dafür

$$(782) \quad A = \frac{5 \sqrt{\pi}}{8 I_2(s) \Gamma\left(4 - \frac{2}{s-1}\right)},$$

¹⁾ Communications from the Leiden Phys. Laboratory **134 a** (1913).

²⁾ Quellenangaben siehe bei Chapman, Phil. Trans. **216 A**, 342 (1915).

³⁾ Siehe Fußnote auf S. 279.

wo $I_2(s)$ die durch Gleichung (575) definierte Zahl ist. Mit diesem Werte für A reduziert sich Gleichung (781) auf Maxwells exakte Formel (679), wenn $s = 5$ ist, und auf Chapmans Näherungsformel (772) für $s = \infty$.

In seiner zweiten Arbeit treibt Chapman die Rechnung zu einer zweiten Näherung und findet, daß der Wert von A gemäß Gleichung (782) mit einem Faktor multipliziert werden muß, der kontinuierlich von Eins für $s = 5$ bis 1,01485 für $s = \infty$ wächst. Diese letztere Zahl stimmt augenscheinlich mit der zweiten Näherung von Chapman für elastische Kugeln, die bereits in § 373 angegeben wurde, überein. Daraus sieht man, daß der Fehler bei Benutzung der Näherung (782) für A nicht größer ist als $1\frac{1}{2}$ Proz., und da dies kleiner ist als die Beobachtungsfehler, so hat es kaum einen Sinn, die Näherung weiterzutreiben. Ehe wir diese Frage verlassen, bemerken wir, daß Enskog¹⁾ den Faktor, mit dem A multipliziert werden muß, wenn die Moleküle sich mit der negativen s -ten Potenz der Entfernung abstoßen, in der Gestalt

$$1 + \frac{3(s-5)^2}{2(s-1)(101s-113)} + \dots$$

angegeben hat. Dies reduziert sich offenbar auf Eins, wenn $s = 5$ ist, und hat den Wert $1\frac{3}{202}$ oder 1,01485 für $s = \infty$, stimmt also mit dem Werte von Chapman überein, den wir bereits angeführt haben.

Viskosität in einem Gasgemisch.

385. Ändert sich das Mengenverhältnis zweier Gasarten in einer Mischung von 1:0 bis 0:1, so wird sich offenbar der Viskositätskoeffizient ebenfalls ändern, und zwar von dem Viskositätskoeffizienten κ_1 des ersten Gases bis zu dem Viskositätskoeffizienten κ_2 des zweiten Gases. Für gewisse Paare von Gasen hat man jedoch gefunden, daß die Änderung nicht monoton erfolgt, so daß der Viskositätskoeffizient des Gemisches $\kappa_{1,2}$ für

¹⁾ l. c. früher (siehe Fußnote zu S. 291).

gewisse Mischungsverhältnisse einen größeren Wert haben kann als jeder von den Viskositätskoeffizienten κ_1, κ_2 der einfachen Gase.

Die theoretische Untersuchung der Viskosität in einem Gasgemisch ist sehr kompliziert. Formeln für die Viskositätskoeffizienten einer Mischung haben Maxwell, Kuenen, Chapman und Enskog angegeben, und in jedem Falle sagt die Theorie einen Maximalwert für ein gewisses Mischungsverhältnis der Gase im Einklang mit der Beobachtung voraus. Die Maxwell'sche Untersuchung¹⁾ operiert bloß mit Molekülen, die einander mit der negativen fünften Potenz der Entfernung abstoßen; Kuenen²⁾ behandelt elastische Kugeln, wobei die Formeln in bezug auf die Erscheinung der „Persistenz der Geschwindigkeit“ korrigiert sind, wie es in Kapitel 10 erklärt worden ist; Chapman³⁾ und Enskog⁴⁾ jedoch diskutieren die Viskosität eines Gasgemisches nach den allgemeinen Methoden, die bereits in den Kapiteln 9 bzw. 8 erklärt wurden. Leider sind die betreffenden Überlegungen zu langwierig, um hier wiedergegeben zu werden; wir verweisen auf die Originalabhandlungen.

Bestimmung der Größe der Moleküle.

386. Wir hatten bereits in § 376 ein Beispiel für die Berechnung von Molekülradien aus den Viskositätskoeffizienten angegeben. Wenn der Viskositätskoeffizient irgend eines Gases experimentell bestimmt wurde, so ist es möglich, Gleichung (773) als Gleichung für σ aufzufassen und so den Molekülradius unter der Annahme zu erhalten, daß die Moleküle elastische Kugeln sind.

In der folgenden Tabelle sind die Viskositätskoeffizienten von verschiedenen Gasen und die aus Gleichung (773) berechneten Werte von $\frac{1}{2} \sigma$ angegeben.

¹⁾ Gesammelte Werke II.

²⁾ Konink. Akad. Wetenschappen Amsterdam Proc. **16**, 1162 (1914) und **17**, 1068 (1915). Communications from the Leiden Phys. Lab., Supplements **36a** und **38**.

³⁾ Phil. Trans. **216 A**, 279 (1915) und **217 A**, 115 (1916); Proc. Royal Soc. **93 A**, 1 (1916).

⁴⁾ Kinetische Theorie der Vorgänge in mäßig verdünnten Gasen, Inaug. Dissert., Upsala 1917.

Gas	Molekulargewicht	κ (beobachtet)	Quelle ¹⁾	Ange- nommenes κ bei 0° C	$\frac{1}{2} \sigma$ (berechn.) cm
Wasserstoff . .	H ₂ : 2	0,000 088 22 (23° C)	1		
Helium	He: 4	0,000 085 74 (0° C)	2	0,000 085 7	1,36 · 10 ⁻⁸
		0,000 196 9 (15° C)	3	0,000 189	1,09
		0,000 188 7 (0° C)	4		
Wasserdampf .	H ₂ O: 18	0,000 090 4 (0° C)	5	0,000 090 4	2,29
Kohlenmonoxyd	CO: 28	0,000 163 (0° C)	6	0,000 163	1,90
Äthylen	C ₂ H ₄ : 28	0,000 096 1 (0° C)	2	0,000 096 1	2,78
Stickstoff . . .	N ₂ : 28	0,000 176 48 (23° C)	1	0,000 167	1,89
		0,000 167 4 (0° C)	4		
Luft	—	0,000 182 26 (23° C)	7	0,000 172	1,87
		0,000 172 5 (0° C)	8		
Stickoxyd . . .	NO: 30	0,000 179 4	9	0,000 179	1,88
Sauerstoff . . .	O ₂ : 32	0,000 204 23 (23° C)	1	0,000 192	1,81
		0,000 192 6 (0° C)	4		
Argon	Ar: 40	0,000 220 8 (15° C)	10	0,000 211	1,83
		0,000 211 (0° C)	4		
Kohlendioxyd .	CO ₂ : 44	0,000 138 8 (0° C)	2	0,000 139	2,31
Stickoxydul . .	N ₂ O: 44	0,000 135 3 (0° C)	8	0,000 135	2,35
Methylchlorid .	CH ₃ Cl: 50	0,000 098 8 (0° C)	2	0,000 098 8	2,83
Äthylchlorid .	C ₂ H ₅ Cl: 64	0,000 093 5	6	0,000 093 5	3,09
Chlor	Cl: 71	0,000 128 7	6	0,000 129	2,70
Benzol	C ₆ H ₆ : 78	0,000 070 0	8	0,000 070 0	3,75
Krypton	Kr: 83	0,000 246 (16° C)	11	0,000 238	2,07
Xenon	Xe: 130	0,000 222 (15° C)	11	0,000 214	2,44

Man sieht ohne weiteres, daß die Werte von $\frac{1}{2} \sigma$ in der letzten Spalte zumindest von derselben Größenordnung sind wie die aus den Abweichungen vom Boyleschen Gesetz in § 179 berechneten Werte. Der Grund dafür, warum eine bessere Übereinstimmung nicht zu erwarten ist, ist nach dem in § 378 Gesagten klar.

¹⁾ Quellen: 1. Kia-Lok Yen, Phil. Mag. **38**, 582 (1919). 2. Breitenbach, Ann. d. Phys. **5**, 166 (1901). 3. Schultze, Ann. d. Phys. **6**, 310 (1901). 4. K. Schmitt, Ann. d. Phys. **30**, 398 (1909). Diese Arbeit enthält eine Zusammenfassung von Ergebnissen, die in den letzten Jahren in Halle von Schülern von Prof. Dorn erhalten wurden. 5. Puluj, Wiener Sitzungsber. 1878. 6. Recueil de Constantes physiques. Die Werte sind jene, die aus den Transpirationsexperimenten von Graham abgeleitet sind (Phil. Trans. 1846, 8). 7. Harrington, Phys. Rev. **8**, 738 (1916). 8. Recueil de Constantes physiques (Mittelwert). 9. Vogel (Halle), zitiert von Eucken, Phys. ZS. **14**, 324 (1913). 10. Schultze, Ann. d. Phys. **5**, 140 (1901). 11. Rankine, Proc. Roy. Soc. **83** A, 516 (1910) und **84** A, 181 (1910).

12. Kapitel.

Wärmeleitung.

Elementare Theorien.

387. Eine elementare Theorie der Wärmeleitung läßt sich in derselben Weise entwickeln, wie die am Anfang des letzten Kapitels dargestellte elementare Theorie der Viskosität.

Wir nehmen an, daß das Gas in Schichten von gleicher Temperatur parallel zur xy -Ebene angeordnet sei. \bar{E} bezeichne den Mittelwert der Energie eines Moleküls in einem Punkte des Gases, so daß \bar{E} eine Funktion von z ist.

Wir richten unsere Aufmerksamkeit auf die Moleküle, die die Flächeneinheit der Ebene $z = z_0$ durchkreuzen. Manche Moleküle werden diese Flächeneinheit durchkreuzen, nachdem sie seit ihrem letzten Zusammenstoß eine Strecke l in einer Richtung zurückgelegt haben, die mit der z -Achse einen Winkel Θ einschließt. Der letzte Zusammenstoß dieser Moleküle muß demnach in der Ebene

$$z = z_0 - l \cos \Theta$$

stattgefunden haben.

Wir können annehmen, daß die mittlere Energie dieser Moleküle dieser Ebene entspreche, und daher gleich sei [vgl. Formel (756)]

$$(783) \quad \bar{E} - l \cos \Theta \frac{\partial \bar{E}}{\partial z},$$

wo \bar{E} an der Stelle $z = z_0$ berechnet ist.

Die Zahl der Moleküle, die die betrachtete Flächeneinheit in einer Richtung durchkreuzen, die mit der z -Achse einen Winkel zwischen Θ und $\Theta + d\Theta$ einschließt, beträgt pro Zeiteinheit [vgl. Formel (757)]

$$\frac{1}{2} \nu \bar{c} \cos \Theta \sin \Theta d\Theta,$$

und wenn wir annehmen, daß jedes davon einen mittleren Energiebetrag, entsprechend Formel (783) besitzt, wird der Gesamtfluß von Energie durch die Flächeneinheit der Ebene gleich sein

$$(784) \quad \int_{\Theta=0}^{\Theta=\pi} \left(\bar{E} - l \cos \Theta \frac{\partial \bar{E}}{\partial z} \right) \frac{1}{2} \nu \bar{c} \cos \Theta \sin \Theta d\Theta = - \frac{1}{3} \nu \bar{c} l \frac{\partial \bar{E}}{\partial z}.$$

Wäre \bar{E} von z unabhängig, so müßte dieser Energiefluß offenbar gleich Null sein, denn ebensoviel Energie würde die Ebene in einer wie in der anderen Richtung durchkreuzen. Wächst jedoch \bar{E} mit z , so übertragen jene Moleküle, die die Ebene in der Richtung der abnehmenden z durchkreuzen, da sie von Gegenden kommen, wo z größer ist, mehr Energie als jene, die die Ebene in der entgegengesetzten Richtung durchkreuzen, und es entsteht daher ein resultierender Energiestrom in der Richtung der abnehmenden z .

Ist ϑ der Koeffizient der Wärmeleitung, so ist der Wärme-
fluß durch die Flächeneinheit der Ebene $z = z_0$ in der Richtung
der wachsenden z gleich $-\vartheta \frac{\partial T}{\partial z}$, so daß der Energiestrom
 $-J\vartheta \frac{\partial T}{\partial z}$ beträgt, wo J das mechanische Wärmeäquivalent ist.

Setzen wir dies gleich dem Ausdruck (784)

$$J\vartheta \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{3} \nu \bar{c} l \frac{\partial \bar{E}}{\partial z} = \frac{1}{3} \nu \bar{c} l \frac{d\bar{E}}{dT} \frac{\partial T}{\partial z},$$

so folgt für den Wert von ϑ

$$(785) \quad \vartheta = \frac{1}{3} \frac{\nu \bar{c} l}{J} \frac{d\bar{E}}{dT}.$$

Aus Gleichung (465) entnehmen wir die Beziehung

$$(786) \quad C_v = \frac{1}{Jm} \frac{d\bar{E}}{dT},$$

wo C_v gleich der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen ist, und ferner aus Gleichung (764), wenn κ der Viskositätskoeffizient ist:

$$(787) \quad \kappa = \frac{1}{3} \nu \bar{c} l m.$$

Mit Benutzung dieser Beziehungen wird Gleichung (785)

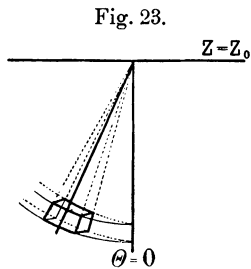
$$(788) \quad \vartheta = \kappa C_v.$$

Die Theorie von Meyer.

Korrektion für den Fall elastischer Kugeln.

388. Wir fanden, daß die erste Formel für den Viskositätskoeffizienten, die wir erhielten, der Größenordnung nach richtig war, jedoch einer Korrektur durch Multiplikation mit einem numerischen Faktor bedurfte, der von Eins wesentlich verschieden war. So werden wir auch hier finden, daß die genaue Unter-

suchung zu einem Werte von ϑ führt, der ziemlich beträchtlich von dem durch Gleichung (788) gegebenen abweicht, obschon der Unterschied wiederum bloß in dem Auftreten eines numerischen Faktors liegen wird. Wir beginnen damit, so streng wie möglich die Wärmeleitung in einem Gase zu untersuchen, dessen Moleküle elastische Kugeln sind. Die folgende Lösung ist im wesentlichen die, welche in Meyers Kinetischer Gastheorie abgeleitet wird. Der Hauptunterschied kommt daher, daß Meyer gewisse Glieder vernachlässigt, die die Änderung der Stoßhäufigkeit ausdrücken, obgleich diese Glieder von derselben Größenordnung sind wie die beibehaltenen Glieder, während ich gefunden habe, daß es möglich ist, die vollständige Untersuchung durchzuführen, bei der diese Glieder in Rechnung gezogen werden.



Wir betrachten irgend ein Element $dx dy$ der Ebene $z = z_0$ und führen mit dem Mittelpunkt dieses Elementes als Ursprung sphärische Polarkoordinaten r, ϑ, Φ ein, wobei die Gerade $\vartheta = 0$ zur z -Achse parallel ist.

Das krummflächige Volumenelement, für das r, ϑ, Φ zwischen r und $r + dr$, ϑ und $\vartheta + d\vartheta$, Φ und $\Phi + d\Phi$ liegen, hat das Volumen

$$dv = r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\Phi dr.$$

Wir betrachten zunächst die Möglichkeit, daß ein Molekül in dem Element dv einen Zusammenstoß erfährt und es mit der Geschwindigkeit c verläßt in einer solchen Richtung, daß es durch das kleine Element $dx dy$ hindurchgeht und eine freie Weglänge beschreibt, die bis zu dem Element $dx dy$ ohne Zusammenstoß reicht.

Da die ganze Bewegung reversibel ist, ist die Zahl der Zusammenstöße, bei denen eines der Moleküle eine Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ nach einem Zusammenstoß in dem Element dv hat, genau gleich der Zahl jener Zusammenstöße, bei denen eines der Moleküle vor dem Stoße eine solche Geschwindigkeit besitzt.

Die Zahl der Moleküle, die sich in irgend einem Moment mit einer Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ in dem Element dv bewegen, ist gleich

$$(789) \quad v r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\Phi dr \left(\frac{h m}{\pi} \right)^{3/2} 4 \pi c^2 e^{-h m c^2} dc,$$

so daß die Zahl der Zusammenstöße, die von diesen Molekülen in der Zeit dt ausgeführt werden, nach § 342 gleich ist

$$(790) \quad \Theta dt \times [\text{Ausdruck (789)}],$$

wo gesetzt ist

$$(791) \quad \Theta = \frac{\sqrt{\pi} v \sigma^2}{h m c} \psi(c \sqrt{h m}).$$

Das ist also die Zahl der Moleküle, die in der Zeit dt in dem Element dv einen Zusammenstoß erfahren und es mit einer Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ verlassen. Alle Richtungen sind gleich wahrscheinlich. Das Element $dx dy$ erscheint, vom Element dv betrachtet, unter einem räumlichen Winkel

$$dx dy \frac{\cos \Theta}{r^2},$$

so daß die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül, wenn es dem Zusammenstoß entronnen ist, durch das Element $dx dy$ hindurchgeht, gleich ist

$$(792) \quad dx dy \frac{\cos \Theta}{4 \pi r^2}.$$

Multiplizieren wir die Ausdrücke (790) und (792) miteinander, so erhalten wir für die Zahl der Moleküle, die das Element dv in der Zeit dt mit einer Geschwindigkeit zwischen den Grenzen c und $c + dc$ in einer Richtung verlassen, so daß sie das Flächenelement $dx dy$ passieren können:

$$(793) \quad v dx dy dt \sin \Theta \cos \Theta d\Theta d\Phi dr \left(\frac{h m}{\pi}\right)^{3/2} \Theta c^2 e^{-h m c^2} dc.$$

In diesem Ausdruck sind die Größen Θ, h, r in dem Element dv zu berechnen und daher für den Wert $z = z_0 - r \cos \Theta$. Wir können demnach setzen

$$\Theta = \Theta_{z=z_0} - r \cos \Theta \left(\frac{\partial \Theta}{\partial z}\right)_{z=z_0}$$

und analoge Werte h, v zuteilen. Der Ausdruck nimmt dann die Gestalt

$$(794) \quad \left\{ \begin{array}{l} v dx dy dt \sin \Theta \cos \Theta d\Theta d\Phi dr \left(\frac{h m}{\pi}\right)^{3/2} \Theta c^2 e^{-h m c^2} dc \\ \times \left[1 - \frac{r \cos \Theta}{v} \frac{dv}{dz} - \frac{3}{2} \frac{r \cos \Theta}{h} \frac{dh}{dz} - \frac{r \cos \Theta}{\Theta} \frac{d\Theta}{dz} \right. \\ \left. + m c^2 r \cos \Theta \frac{dh}{dz} \right] \end{array} \right.$$

an, in der alle Größen für die Ebene $z = z_0$ berechnet sind.

389. Als nächstes berechnen wir die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Molekül eine freie Weglänge r von dv bis $dx dy$ ohne Zusammenstoß beschreibe.

Wir können nicht die Entwicklung des § 347 benutzen, um diese Wahrscheinlichkeit zu bestimmen, da bei dem vorliegenden Problem der Zustand des Gases von Punkt zu Punkt variiert, während wir längs der Bahn des Moleküls vorschreiten. Bezeichnen wir jedoch mit $f(l)$ den Bruchteil aller Moleküle, die eine Strecke, die mindestens gleich l ist, ohne Zusammenstoß durchlaufen, so erhalten wir, genau wie in § 347, die Differentialgleichung

$$(795) \quad \frac{\partial f(l)}{\partial l} = -\frac{f(l)}{\lambda_c} = -\frac{f(l)\Theta}{c},$$

in der Θ nunmehr in einem Punkte in der Entfernung l längs der Bahn berechnet wird. Die Lösung dieser Gleichung lautet

$$(796) \quad f(l) = e^{-\frac{1}{c} \int_0^l \Theta dl}.$$

Ist der Weg klein im Vergleich mit dem Maßstab der Veränderungen der Zustände im Gase, so können wir mit hinreichender Genauigkeit den Wert von Θ in der Entfernung l längs des Weges in der Gestalt

$$\Theta = \Theta_{l=0} + l \frac{\partial \Theta}{\partial l}$$

schreiben, so daß

$$\int_0^l \Theta dl = l \Theta_{l=0} + \frac{1}{2} l^2 \frac{\partial \Theta}{\partial l}.$$

Die rechte Seite ist gleich l -mal dem Wert von Θ in einer Distanz $\frac{1}{2}l$ längs der Bahn, wo der Wert von z gleich ist $z - \frac{1}{2}r \cos \Theta$. Also ist

$$\int_0^l \Theta dl = l \left(\Theta_{z=z_0} - \frac{1}{2} r \cos \Theta \frac{d\Theta}{dz} \right),$$

was nach Einsetzung in Gleichung (796) liefert:

$$f(r) = e^{-r\Theta/c} \left(1 + \frac{1}{2c} r^2 \cos \Theta \frac{d\Theta}{dz} \right).$$

390. Multiplizieren wir diesen Ausdruck mit (794), so finden wir als Zahl jener Partikel, die die Ebene $z = z_0$ pro Zeiteinheit

und Flächeneinheit mit Geschwindigkeiten zwischen c und $c + dc$ passieren, nachdem sie von dem Element dv ausgegangen sind,

$$dn = \nu \sin \Theta \cos \Theta d\Theta d\Phi \left(\frac{hm}{\pi}\right)^{3/2} \Theta c^2 e^{-hm c^2} e^{-r \Theta/c} (1 - Fr \cos \Theta) dc dr,$$

wo

$$F = \frac{1}{v} \frac{dv}{dz} + \frac{3}{2} \frac{1}{h} \frac{dh}{dz} + \frac{1}{\Theta} \frac{d\Theta}{dz} - mc^2 \frac{dh}{dz} - \frac{r}{2c} \frac{d\Theta}{dz}$$

und alle Größen in der Ebene $z = z_0$ berechnet sind.

Wir integrieren zuerst diesen Ausdruck nach Θ und Φ , so daß wir die Gesamtzahl der Moleküle erhalten, die die Ebene $z = z_0$ von der Seite $z < z_0$ mit Geschwindigkeiten zwischen c und $c + dc$ durchkreuzen und aus einer Entfernung zwischen r und $r + dr$ kommen. Bei dieser Integration sind die Grenzen für $\Phi: 0$ und 2π , jene für $\Theta: 0$ und $1/2 \pi$. Mit diesen Integrationsgrenzen ist

$$\iint \sin \Theta \cos \Theta d\Theta d\Phi = \pi, \quad \iint \sin \Theta \cos^2 \Theta d\Theta d\Phi = 2/3 \pi.$$

Bezeichnen wir also die fragliche Zahl mit $dn_{r,c}$, so haben wir

$$\begin{aligned} dn_{r,c} &= \int_{\Theta=0}^{\Theta=\pi/2} \int_{\Phi=0}^{\Phi=2\pi} dn \\ &= 2\pi\nu \left(\frac{hm}{\pi}\right)^{3/2} \Theta c^2 e^{-hm c^2} e^{-r \Theta/c} (1/2 - 1/3 Fr) dc dr. \end{aligned}$$

Dies können wir nun über alle Werte von r integrieren, zwischen den Grenzen $r = 0$ und $r = \infty$. Die so erhaltene Zahl sagen wir dn_c , wird die Gesamtzahl aller Moleküle sein, die die Flächeneinheit der Ebene $z = z_0$ in der Richtung der wachsenden z durchkreuzen und deren Geschwindigkeiten zwischen c und $c + dc$ liegen.

Die Größe Fr hängt von $\frac{d\Theta}{dz}$ durch die Glieder $\left(\frac{r}{\Theta} - \frac{r^2}{2c}\right) \frac{d\Theta}{dz}$ ab, und nach Multiplikation mit $e^{-r \Theta/c}$ und Integration fallen diese Glieder weg. Lassen wir diese Glieder außer acht, wird F von r unabhängig, so daß gilt

$$\int_0^\infty e^{-r \Theta/c} \Theta dr = c, \quad \int_0^\infty Fr e^{-r \Theta/c} \Theta dr = \frac{Fc^2}{\Theta}$$

und wir erhalten endgültig

$$dn_c = 2\pi\nu \left(\frac{hm}{\pi}\right)^{3/2} e^{-hm c^2} c^2 dc \left[\frac{c}{2} - \frac{c^2}{3\nu\Theta} \frac{dv}{dz} - \frac{c^2}{2h\Theta} \frac{dh}{dz} + \frac{mc^4}{3\Theta} \frac{dh}{dz} \right].$$

Dieser Ausdruck gibt in der Richtung der wachsenden z den Fluß jener Moleküle an, deren Geschwindigkeiten zwischen c und $c + dc$ liegen. Der entsprechende Fluß in der entgegengesetzten Richtung, sagen wir dn'_c , wird durch einen Ausdruck gegeben sein, der genau gleich lautet mit dem Unterschied, daß die Vorzeichen der Differentialquotienten nach z umgekehrt sind. Der Überschuß δn_c des Flusses in der Richtung der wachsenden z , der durch Moleküle mit Geschwindigkeiten zwischen c und $c + dc$ hervorgerufen wird, ist also gegeben durch

$$\begin{aligned} \delta n_c &= dn_c - dn'_c \\ &= -\frac{2\pi v}{\Theta} \left(\frac{hm}{\pi}\right)^{3/2} \left[\frac{2}{3v} \frac{dv}{dz} + \frac{1}{h} (1 - \frac{2}{3} h m c^2) \frac{dh}{dz} \right] e^{-h m c^2} c^4 dc. \end{aligned}$$

Setzen wir den Wert von Θ aus Gleichung (791) ein und schreiben x für $c\sqrt{hm}$, so wird daraus

$$(797) \quad \delta n_c = \frac{4}{3\pi\sigma^2\sqrt{hm}\psi(x)} \left[(x^2 - \frac{3}{2}) \frac{1}{h} \frac{dh}{dz} - \frac{1}{v} \frac{dv}{dz} \right] e^{-x^2} x^5 dx,$$

und den Gesamtfluß von Molekülen aller Geschwindigkeiten erhalten wir durch Integration dieses Ausdrucks von $c = 0$ bis $c = \infty$.

391. Wärme kann entweder durch Leitung oder durch Konvektion übertragen werden. Wenn wir, wie in dem vorliegenden Falle, uns bloß mit der Leitung befassen wollen, so müssen wir die Bedingung einführen, daß keine Konvektion vorhanden sein soll. Das bedeutet bloß, daß kein Massentransport vorhanden sein soll, und daher, daß der Ausdruck (797), integriert über alle Werte von c , verschwinden soll. Diese Bedingung lautet so

$$(798) \quad \frac{1}{v} \frac{dv}{dz} \int_0^\infty \frac{x^5 e^{-x^2}}{\psi(x)} dx = \frac{1}{h} \frac{dh}{dz} \int_0^\infty \frac{(x^2 - \frac{3}{2}) x^5 e^{-x^2}}{\psi(x)} dx.$$

Die Integrale wurden von W. Conrau berechnet, und das Ergebnis ist in Meyers' Kinetischer Gastheorie enthalten¹⁾. Es geht daraus hervor, daß Gleichung (798) in der Form

$$(799) \quad \frac{1}{v} \frac{dv}{dz} = 0,71066 \frac{1}{h} \frac{dh}{dz}$$

geschrieben werden kann.

¹⁾ Siehe auch Fußnote zu S. 379.

392. Eine Bedingung, die ebenfalls befriedigt sein sollte¹⁾, ist die, daß der Druck innerhalb des Gases gleich sein sollte, damit das Gleichgewicht erhalten bleibe. Die Bedingung dafür lautet

$$\frac{d}{dz} \left(\frac{v}{2h} \right) = 0 \text{ oder}$$

$$(800) \quad \frac{1}{v} \frac{dv}{dz} = \frac{1}{h} \frac{dh}{dz},$$

und man sieht sofort, daß dies mit Gleichung (799) unverträglich ist.

Den Grund für diese Unstimmigkeit findet man leicht, wenn man sich erinnert, daß wir in diesem Kapitel angenommen haben, daß das Maxwellsche Gesetz innerhalb des ganzen Gases richtig sei, während wir im 8. Kapitel entscheidend gezeigt haben, daß das Maxwellsche Gesetz nicht innerhalb des ganzen Gases zutreffen kann. Unsere Entwicklung ist in der Tat mangelhaft, da wir sie auf die Annahme eines fehlerhaften Verteilungsgesetzes aufgebaut haben. Der Betrag der Abweichung zwischen den Gleichungen (799) und (800) gibt uns einen ungefähren Anhalt betreffs der Größe des Fehlers, den wir durch das falsche Verteilungsgesetz eingeführt haben.

393. Da die Divergenz, die sich auf diese Weise offenbart, nicht übermäßig groß ist, und mehr noch, da es keinen besseren Weg gibt, wollen wir fortfahren unter der Annahme, daß die durch die Gleichung (799) ausgedrückte Beziehung richtig sei.

Nehmen wir diese Beziehung an, so wird aus Gleichung (797)

$$(801) \quad \delta n_c = \frac{4}{3 \pi \sigma^2 \sqrt{h m} \psi(x)} [x^2 - 2,21066] \frac{1}{h} \frac{dh}{dz} x^5 e^{-x^2} dx.$$

Jedes der in δn_c gezählten Moleküle trägt eine kinetische Energie der Translation $\frac{1}{2} m c^2$ oder $x^2/2h$ durch die Ebene $z = z_0$. Der durch diese kinetische Energie der Translation übertragene Betrag von Wärmeenergie ist demgemäß $x^2/2h J$ pro

¹⁾ Siehe Meyers Kinetische Gastheorie oder Sommerfelds Arbeit in „Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und der Elektrizität“ § 6, S. 158.

Molekül. Bezeichnen wir den Gesamttransport von Wärmeenergie, der so herauskommt, mit Γ_t , so erhalten wir durch Integration

$$(802) \quad \Gamma_t = \sum_{x=0}^{x=\infty} \frac{x^2}{2hJ} \delta n_c$$

$$(803) \quad = \frac{2}{3h^2 J \pi \sigma^2 \sqrt{hm}} I \frac{dh}{dz},$$

wo bedeutet:

$$(804) \quad I = \int_0^{\infty} \frac{[x^2 - 2,21066] x^7}{\psi(x)} e^{-x^2} dx.$$

394. Wir können annehmen, daß wie in § 241 der Mittelwert des Verhältnisses der inneren zu der Translationsenergie gleich ist β , wir sind jedoch nicht berechtigt, anzunehmen, daß der Transport von innerer Energie gleich β -mal dem von Translationsenergie sei.

Denn wir können nicht erwarten, daß die innere Energie, die einem Molekül von einem Zusammenstoß in dem Element dv erwächst, gleich ist β -mal $\frac{1}{2} mc^2$, wo c die Geschwindigkeit des Moleküls ist, sondern gleich β -mal $\frac{1}{2} \bar{m} c^2$, wo $\bar{m} c^2$ der Mittelwert von mc^2 in dem Element dv ist. Die zu erwartende innere Energie ist daher $\frac{3}{4} \beta/h$, wo h in dem Element dv berechnet wird, oder

$$\frac{3}{4} \frac{\beta}{h} + \frac{3}{4} r \cos \Theta \frac{\beta}{h^2} \frac{dh}{dz},$$

wo alle Größen in der Ebene $z = z_0$ berechnet sind.

Ist Γ_i der Transport von innerer Energie, so erhalten wir

$$(805) \quad \Gamma_i = \sum \left(\frac{3}{4} \frac{\beta}{h} + \frac{3}{4} r \cos \Theta \frac{\beta}{h^2} \frac{dh}{dz} \right) dn,$$

wo dn die in § 390 berechnete Zahl ist, und die Summation einer Integration über Θ , Φ , r und c äquivalent ist. Leider kann diese Integration nicht in geschlossener Form ausgeführt werden.

395. Als sehr grobe Annäherung können wir annehmen

$$(806) \quad \Gamma_i = \beta \Gamma_t$$

und allgemeiner

$$(807) \quad \Gamma_i = \theta \beta \Gamma_t,$$

wo θ eine reine Zahl ist, deren Wert sich nicht berechnen läßt.

Wir sehen leicht, daß θ kleiner als Eins sein muß. Der Vorgang der Wärmeleitung beruht doch hauptsächlich darauf, daß Moleküle von Volumenelementen wie dv herkommen und zu der Ebene $z = z_0$ Energiebeträge hinbringen, die nicht der Ebene $z = z_0$, sondern dem Element dv angepaßt sind. Wenn die freie Weglänge verschwindend klein wäre, so könnte dieser Prozeß nicht stattfinden; in der Tat bemerken wir, daß θ nach Gleichung (785) verschwindet, wenn $l = 0$ ist. Die Moleküle, die sehr kurze freie Weglängen beschreiben, sind daher als Träger von Energie nutzlos, und die wirksamen Träger sind jene Moleküle, die lange freie Wege beschreiben. Wir haben nun gesehen, daß (§ 346) im großen und ganzen die rasch bewegten Moleküle es sind, die große freie Weglängen beschreiben. Diese Moleküle haben einen Betrag an Translationsenergie, der über dem Mittel liegt, jedoch bloß einen mittleren Anteil an innerer Energie.

Der Mechanismus der Wärmeleitung ist also speziell günstig für den Transport von Translationsenergie, jedoch nicht speziell günstig für den Transport von innerer Energie. Moleküle, die einen besonders großen Betrag von Translationsenergie zu tragen haben, sind also ipso facto besonders wirksam als Träger, doch gilt nicht dasselbe für Moleküle, die einen besonders großen Betrag von innerer Energie besitzen. Die erstere Energieart wird demnach leichter übertragen, woraus folgt, daß θ kleiner ist als Eins.

396. Man hat schon vor langem bemerkt, daß sich das Problem der Wärmeleitung durch die Verschiedenheit in den Bedingungen für den Transport von Translations- und innerer Energie kompliziert; wenn man dies nicht auf Grund theoretischer Überlegungen erwartet hätte, so hätte in der Tat eine Betrachtung der experimentell erhaltenen Werte für den Koeffizienten der Wärmeleitung bald gezeigt, daß wir es mit etwas dergleichen zu tun haben (vgl. § 403).

Stephan¹⁾ und Boltzmann²⁾ machten die Annahme, daß die Translationsenergie der Moleküle mit größerer Geschwindigkeit von Stelle zu Stelle fortschreite als die restliche Energie. Da die innere Energie langsamer fortschreitet, sollte die Leit-

¹⁾ Wiener Sitzungsber. (2) 72, 74 (1875).

²⁾ Ebenda, S. 458; Pogg. Ann. 157, 457 (1876).

fähigkeit für ein Gas mit viel innerer Energie kleiner sein als für eines, in dem die Energie hauptsächlich translatorisch ist. Meyer scheint diese Ideen in der ersten Auflage seiner Kinetischen Gastheorie (1877) angenommen, jedoch in der zweiten Auflage (1899) verworfen zu haben. Es dürfte jedoch ganz sicher sein, daß sich die zwei Arten von Energien mit genau derselben Geschwindigkeit fortpflanzen müssen — sonst könnte es keine reguläre Schallfortpflanzung in einem Gase geben. Die in § 395 entwickelten Betrachtungen zeigten bloß, daß die innere Energie bei dem Prozeß der Wärmeleitung eine kleinere Rolle spielt als die Translationsenergie. Die Tatsachen scheinen sowohl von Stephan als auch von Boltzmann in Rechnung gezogen worden zu sein, obgleich die Erklärung, zu der wir gelangt sind, von der ihrigen verschieden ist.

397. Wie in § 301 muß der Gesamttransport an Wärmeenergie aller Art betragen

$$-\vartheta \frac{dT}{dz} \quad \text{oder} \quad \frac{\vartheta}{2h^2 R} \frac{dh}{dz}.$$

Daher muß mit Benutzung der Gleichungen (806) und (807) gelten:

$$(808) \quad \frac{\vartheta}{2h^2 R} \frac{dh}{dz} = \Gamma_t + \Gamma_i = (1 + \theta\beta) \Gamma_t,$$

was durch Vergleich mit Gleichung (803) liefert:

$$(809) \quad \vartheta = \frac{4(1 + \theta\beta)R}{3J\pi\sigma^2\sqrt{hm}} I.$$

398. Kommen wir im vorliegenden Falle überein, den Unterschied zwischen θ und Eins zu vernachlässigen, so können wir mit Benutzung der Formeln

$$\bar{c} = \frac{2}{\sqrt{\pi hm}}, \quad C_v = \frac{3}{2}(1 + \beta) \frac{R}{Jm}$$

Gleichung (809) ersetzen durch

$$(810) \quad \vartheta = \frac{4Im}{9\sqrt{\pi\sigma^2}} \bar{c} C_v.$$

Der Wert von κ , den wir erhalten hatten, bevor wir die Korrektur wegen der Persistenz der Geschwindigkeiten einführt [Gleichungen (765) und (767)], lautete

$$(811) \quad \kappa = \frac{1}{3} \rho \bar{c} l = \frac{1}{3} \rho \bar{c} \left[\frac{1,051}{\sqrt{2} \pi \nu \sigma^2} \right]$$

Durch Vergleich mit Gleichung (810) erhalten wir

$$(812) \quad \vartheta = \frac{4}{3} \frac{I \sqrt{2} \pi}{1,051} \kappa C_v,$$

was den multiplikativen Faktor liefert, mit dem Gleichung (788) korrigiert werden muß, wenn man die Moleküle als elastische Kugeln betrachtet, jedoch die Persistenz der Geschwindigkeiten vernachlässigt.

399. Wir gehen nun daran, das durch Gleichung (804) definierte Integral I auszuwerten. Wir wollen schreiben:

$$I_n = \int_0^{\infty} \frac{x^n}{\psi(x)} e^{-x^2} dx.$$

Der Wert von I_n kann durch Quadratur aus Werten für $\psi(x)$ abgeleitet werden, und Tabellen für I_n bis zur oberen Grenze 4 wurden von Tait¹⁾ angegeben. Die Werte der vollständigen Integrale wurden mir von Prof. L. V. King²⁾ geschickt, der findet, daß $I_9 = 1,4625$ und $I_7 = 0,4631$ ist, so daß $I = I_9 - 2,21066 I_7 = 0,4387$ ist.

Setzen wir diesen Wert ein, so wird aus Gleichung (812)

$$(813) \quad \vartheta = \varepsilon \kappa C_v,$$

worin $\varepsilon = 1,395$.

¹⁾ Trans. Roy. Soc. Edinburgh **33**, 74 (1886).

²⁾ In einem Briefe vom 17. Dezember 1908. Prof. King hat seine Werte durch eine unabhängige Kontrolle nachgeprüft, die auch die Berechnung von Conrau, die in Gleichung (799) benutzt ist, bestätigt. Ich bin Prof. King auch dafür verpflichtet, daß er meine Aufmerksamkeit auf eine ungenaue Gleichung gelenkt hat, die ich leider aus dem Buche von Meyer in der ersten Auflage dieses Buches übernommen hatte, nämlich die Gleichung $\vartheta = 1,6027 \kappa C_v$, die das Resultat einer falschen Rechnung von Meyer zu sein scheint. Ich selbst habe unabhängig davon das Integral I ausgerechnet und einen Wert erhalten, der sehr nahe mit dem mir von Prof. King übersandten übereinstimmt.

400. Bis dahin ist keine Korrektion für die Persistenz der Geschwindigkeiten angebracht worden. Nun haben wir doch die Absicht, die Gleichung (788), nämlich

$$\vartheta = \kappa C_v,$$

durch Bestimmung des numerischen Faktors zu korrigieren. Mit anderen Worten, wir beabsichtigen das Verhältnis ϑ/κ auszuwerten. Nun sind ϑ und κ beide proportional der mittleren freien Weglänge und werden daher beide in derselben Weise von der Persistenz der Geschwindigkeiten beeinflusst. Es ist daher klar, daß der Bruch ϑ/κ annähernd unbeeinflusst von dieser Persistenz sein wird.

Da wir nun den Wert von κ benutzt haben, den wir vor der Korrektion erhalten hatten, so können wir den Wert von ϑ aus Gleichung (813) ohne weitere Korrektion benutzen und werden annähernd genaue Resultate erhalten.

Wie in § 372 kann man ein besseres Resultat erhalten, indem man den Korrektionsfaktor $1/(1 - \frac{1}{2}\Theta)$ in das Integral (804) hineinzieht, indem man die Werte von Θ von S. 335 benutzt. Ich habe das auf diese Weise erhaltene Integral durch Quadratur ausgewertet, finde jedoch, daß der einzige Effekt dieser besonderen Verfeinerung darin besteht, den Wert von ε auf 1,497 zu vergrößern.

401. Obschon die Meyersche Methode insofern wertvoll ist, als sie auf die physikalischen Prozesse, die bei der Wärmeleitung mitwirken, Licht wirft, so kann man doch nicht sagen, daß sie besonders geeignet wäre, einen Näherungswert für den numerischen Faktor ε zu liefern.

Der Wert von ε wurde für einatomige Gase von Chapman mit Hilfe der Methode der sukzessiven Approximationen berechnet, die im letzten Kapitel auseinandergesetzt wurde (vgl. § 373). In seiner ersten Arbeit erhielt er die erste Näherung $\varepsilon = 2,500$ für alle Kraftgesetze von der Form μr^{-s} , was offenbar den von Maxwell studierten Spezialfall $s = 5$ einschließt, für den, wie man weiß, der Wert $\varepsilon = 2,500$ genau ist (vgl. § 331). In seiner zweiten Arbeit findet er, daß weitere Näherungen diesen Wert um weniger als 1 Proz. seines Wertes ändern. Man findet, daß der größte Fehler der ersten Näherung im Falle elastischer Kugeln auftritt, wofür der Wert von ε gleich ist 2,522.

Enskog¹⁾ erhielt Resultate, die mit denen Chapmans identisch sind, und gab ferner die allgemeine Formel für einatomige Moleküle an, die einander mit der negativen s-ten Potenz abstoßen:

$$\varepsilon = {}^{5/2} \frac{1 + \frac{(s-5)^2}{4(s-1)(11s-13)} + \dots}{1 + \frac{3(s-5)^2}{2(s-1)(101s-113)} + \dots},$$

was auf Maxwells genauen Wert $\varepsilon = {}^{5/2}$ zurückführt, wenn $s = 5$ ist.

Experimentelle Werte.

402. Wir wollen nun die Beziehung zwischen ϑ und \varkappa , die man experimentell ermittelt hat, untersuchen.

Einatomige Gase. Die folgende Tabelle neuerer Bestimmungen von $\vartheta/\varkappa C_v$, der Größe, die wir mit ε bezeichnet haben, wurde von Enskog²⁾ angegeben:

Helium ³⁾	bei	0° C	$\varepsilon = 2,40$
"	"	- 191,6	$\varepsilon = 2,23$
"	"	- 252,1	$\varepsilon = 2,02$
Argon ³⁾	"	0	$\varepsilon = 2,49$
"	"	182,5	$\varepsilon = 2,57$
Neon ⁴⁾	"	10	$\varepsilon = 2,501$

Andere Beobachter fanden ähnliche, jedoch nicht identische Werte. So fand Schwarze⁵⁾ 1903 $\varepsilon = 2,507$ für Helium⁶⁾ und $\varepsilon = 2,501$ für Argon, während Hercus und Laby⁷⁾ $\varepsilon = 2,31$ für Helium und $\varepsilon = 2,47$ für Argon angeben. Es scheint also das theoretische Gesetz innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit mit Ausnahme der tiefen Temperaturen bestätigt zu sein.

Mehratomige Gase. In der Tabelle auf S. 382 enthält die erste Spalte die beobachteten Werte von ϑ für eine Anzahl mehratomiger Gase. Die Werte von \varkappa in der dritten Spalte sind direkt der Tabelle auf S. 367 entnommene beobachtete Werte. Es

1) Siehe Fußnote zu S. 291.

2) l. c. S. 104.

3) Eucken, Phys. ZS. 12, 1101 (1911); 14, 324 (1913).

4) Bannawitz, Ann. d. Phys. 48, 577 (1915).

5) Ebenda 11, 303 (1903).

6) Eucken (Phys. ZS. 14, 328) stellt fest, daß Schwarze durch eine falsche Berechnung von C_v einen zu großen Wert für Helium angibt.

7) Proc. Roy. Soc. 105 A, 190 (1918).

war schwieriger, sich die zugehörigen Werte von C_v zu verschaffen. Wenn man über keine experimentelle Bestimmung verfügt, ist es möglich, eine der Formeln des 7. Kapitels zu benutzen:

$$(814) \quad C_v = C_p - \frac{R}{Jm}, \quad C_v = \frac{R}{Jm(\gamma - 1)}.$$

Die Werte für H_2 , N_2 , O_2 und CO_2 wurden aus der ersten Formel berechnet, mit Benutzung der Werte aus der Tabelle auf Seite 242; in den übrigen Fällen wurde die zweite Formel benutzt, ausgenommen dort, wo es besonders angemerkt ist.

403. Man sieht, daß in den Werten von $\vartheta/\kappa C_v$ keine Gleichförmigkeit besteht. Eine Betrachtung der erhaltenen Werte zeigt jedoch, daß $\vartheta/\kappa C_v$ am größten für einatomige Gase ist und am

Werte von ϑ und $\vartheta/\kappa C_v$.

Gas	ϑ (beob.)	Quelle ¹⁾	κ (S. 367)	C_v	$\frac{\vartheta/\kappa C_v}{(\text{beob.})}$	$\frac{1}{4}(\vartheta - 5)$
Wasserstoff . .	0,000 397 0	1	0,000 085 7	2,42	1,91	1,90
Helium	0,000 336 0	1	0,000 189	0,746 ²⁾	2,38	2,44
Kohlenmonoxyd	0,000 054 25	1	0,000 163	0,177	1,88	1,91
Stickstoff . . .	0,000 056 6	1	0,000 167	0,178 ³⁾	1,91	1,91
Äthylen	0,000 040 7	1	0,000 096 1	0,274 ⁴⁾	1,55	1,55
Luft	0,000 056 6	1	0,000 172	0,172 ⁵⁾	1,91	1,91
Stickoxyd . . .	0,000 055 5	1	0,000 179	0,167	1,86	1,88
Sauerstoff . . .	0,000 057 0	1	0,000 192	0,156	1,90	1,90
Argon	0,000 038 94	2	0,000 211	0,0745 ⁶⁾	2,49	2,44
Kohlendioxyd .	0,000 033 7	1	0,000 139	0,156	1,55	1,72
Stickoxydul . .	0,000 035 1	3	0,000 135	0,148	1,76	1,73

¹⁾ Quellen: 1. Eucken, Phys. ZS. **14**, 324 (1913). 2. Schwarze, Ann. d. Phys. **11**, 303 (1903). 3. Der von Eucken angenommene Wert (l. c.). Das ist das Mittel aus Bestimmungen von Winkelmann und Wüllner.

²⁾ Bestimmt von Vogel und zitiert von Eucken. Der Wert von C_v für Helium nach der ersten der Formeln (814) lautet jedoch 0,767.

³⁾ Berechnet nach der ersten der Formeln (814). Eucken setzt $C_v = 0,177$, Pier nimmt $C_v = 0,175$ an.

⁴⁾ Das Mittel aus Werten, die von Winkelmann angegeben sind [Pogg. Ann. **99**, 177 (1876)], und Wüllner [Wied. Ann. **4**, 321 (1878)].

⁵⁾ Direkter experimenteller Wert.

⁶⁾ Der von Eucken angenommene Wert. Schwarze benutzt den Wert $C_v = 0,0740$, der sich auf eine experimentelle Bestimmung von C_p durch Dittenberger (Dissertation, Halle 1897) stützt. Pier gibt an $C_v = 0,0746$. Der durch die Formel (814) gegebene theoretische Wert lautet 0,0767.

kleinsten für Gase, in denen die Moleküle die komplizierteste Struktur besitzen (Äthylen, Kohlendioxyd usw.). Mit anderen Worten, $\vartheta/\kappa C_v$ ist am größten, wenn $\beta = 0$, und am kleinsten wenn β groß ist. Dies legt die Vermutung nahe, daß der Mangel an Gleichförmigkeit in erster Linie daher kommen dürfte, daß der Faktor θ mit dem β multipliziert werden sollte, außer acht gelassen wurde.

Man wird sich erinnern, daß der Faktor θ durch den Umstand bedingt war, daß die in Bewegung befindlichen Moleküle Träger bilden, die für den Transport von Translationsenergie wirksamer sind als für den von innerer Energie.

Mit Vernachlässigung dieses Umstandes fanden wir in § 387 die einfache Formel

$$(815) \quad \vartheta = \kappa C_v = \frac{3}{2}(1 + \beta) \frac{R}{Jm} \kappa,$$

wobei diese letztere Form durch Einsetzung des Wertes von C_v aus Gleichung (472) entsteht. Wir haben gesehen, daß dann, wenn die Energie zur Gänze aus Translationsenergie besteht ($\beta = 0$), der durch diese Formel gegebene Wert von ϑ mit (annähernd) $\frac{5}{2}$ multipliziert werden muß. Eucken¹⁾ hat nun die Vermutung ausgesprochen, daß die einfachere Formel (815) für den Transport von innerer Energie genau sein könnte, für den (vgl. § 395) keine Beziehung zwischen der Geschwindigkeit des Moleküls und dem Betrage der übertragenen inneren Energie besteht.

Kombinieren wir diese beiden Beträge, so erhalten wir die Formel

$$(816) \quad \vartheta = \frac{3}{2}(\frac{5}{2} + \beta) \frac{R}{Jm} \kappa = \frac{\frac{5}{2} + \beta}{1 + \beta} \kappa C_v = \frac{1}{4}(9\gamma - 5)\kappa C_v,$$

wobei die beiden letzten Formen durch Einsetzung der Werte von C_v und γ aus den Gleichungen (472) und (474) hervorgehen. Gemäß dieser Gleichung sollte das Verhältnis $\vartheta/\kappa C_v$ einen Wert $\frac{1}{4}(9\gamma - 5)$ haben, der von dem Verhältnis der spezifischen Wärmen abhängt. In der letzten Spalte der Tabelle auf S. 382 sind die Werte von $\frac{1}{4}(9\gamma - 5)$ angegeben, und man sieht, daß sie sehr gut mit den beobachteten Werten von $\vartheta/\kappa C_v$ übereinstimmen.

¹⁾ Phys. ZS. **14**, 324 (1913).

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß Boltzmann¹⁾ eine Theorie vorgeschlagen hat, nach der der Wert von $\vartheta/\kappa C_v$ gleich $^{15}/_4 (\gamma - 1)$ sein soll, doch ist dies augenscheinlich nicht im Einklang mit der Beobachtung²⁾.

Wärme- und Elektrizitätsleitung in festen Körpern.

Wärmeleitung.

404. Im Jahre 1900 schlug Drude³⁾ eine Theorie der Wärmeleitung in festen Körpern vor, nach der der Vorgang dem in Gasen, den wir soeben betrachtet haben, ganz ähnlich ist, mit dem Unterschied, daß die Träger der Wärmeenergie die freien Elektronen in den Metallen sind.

Gemäß der einfachsten Form dieser Theorie wird der Koeffizient der Wärmeleitung in einem festen Körper nach Gleichung (785) gegeben sein durch

$$(817) \quad \vartheta = \frac{1}{3} \frac{\nu \bar{c} l d \bar{E}}{J d T},$$

in dem sich alle Größen auf die freien Elektronen in dem festen Körper beziehen, so daß ν die Anzahl der freien Elektronen pro Volumeneinheit, l ihre mittlere freie Weglänge bei ihrem Durchlaufen des festen Körpers ist usw. Da wir glauben, daß ein Elektron weder eine Rotationsenergie noch eine innere Energie besitzt, so können wir setzen $\bar{E} = ^{3}/_2 RT$, und die Formel für ϑ nimmt die Gestalt an

$$(818) \quad \vartheta = \frac{1}{2J} \nu \bar{c} l R.$$

Diese Formel ist bloß eine grobe Näherung; werden die komplizierten physikalischen Bedingungen voll in Betracht gezogen, so muß sie durch die komplizierte Formel (604) ersetzt werden, die wir durch die exakte Untersuchung im 8. Kapitel erhalten hatten.

Elektrizitätsleitung.

405. Drudes Theorie nimmt ferner auch an, daß die Elektronen als Träger bei der Elektrizitätsleitung wirken. Besteht eine elektrische Kraft \mathcal{E} in der Richtung der x -Achse, so wird

¹⁾ Pogg. Ann. 157, 457 (1876).

²⁾ Siehe Chapman, Phil. Trans. 211 A, 465.

³⁾ Ann. d. Phys. 1, 566 (1900).

auf jedes Elektron eine Kraft $\mathfrak{E}e$ wirken, und es wird daher eine Bewegungsgröße im Betrage von $\mathfrak{E}e$ pro Zeiteinheit in der Richtung Ox erhalten. Die Zeit, die benötigt wird, um eine mittlere freie Weglänge l mit der mittleren Geschwindigkeit \bar{v} zurückzulegen, wird gleich sein l/\bar{v} , so daß das Elektron bei der Zurücklegung einer solchen freien Weglänge ein Zusatzmoment $\mathfrak{E}el/\bar{v}$ in der Richtung der x -Achse erhalten wird.

Da die Masse des Elektrons im Vergleich zu der des Atoms oder Moleküls, mit dem es zusammenstößt, sehr klein ist, so können wir annehmen (vgl. § 359), daß keine Persistenz der Geschwindigkeiten besteht, so daß ein Elektron nach einem Zusammenstoß mit einer Geschwindigkeit weitergeht, für die alle Richtungen gleich wahrscheinlich sind; und indem es seine freie Weglänge zurücklegt, überlagert es dieser Geschwindigkeit eine solche vom Betrage

$$\frac{\mathfrak{E}el}{m\bar{v}}$$

parallel zur x -Achse. Daraus folgt, daß in irgend einem beliebigen Zeitpunkt die Elektronen eine mittlere Geschwindigkeit u_0 parallel zur x -Achse, im Betrage

$$u_0 = \frac{1}{2} \frac{\mathfrak{E}el}{m\bar{v}}$$

besitzen. Durch die Flächeneinheit senkrecht zur x -Achse wird ein Elektronenfluß im Betrage von νu_0 Elektronen pro Zeiteinheit stattfinden, und dieser wird einen Strom i transportieren im Betrage

$$i = \nu e u_0 = \frac{1}{2} \frac{\mathfrak{E}\nu e^2 l}{m\bar{v}}.$$

Die elektrische Leitfähigkeit σ ist definiert durch die Beziehung $i = \sigma \mathfrak{E}$ und ist daher gleich dem Koeffizienten von \mathfrak{E} in der obigen Gleichung. Innerhalb der Genauigkeitsgrenzen, die wir jetzt anstreben, können wir annehmen, daß \bar{v} gleich der Geschwindigkeit jedes einzelnen Elektrons ist, so daß wir setzen können $\frac{1}{2} m (\bar{v})^2 = \frac{3}{2} RT$, und die Leitfähigkeit gegeben ist durch

$$(819) \quad \sigma = \frac{\nu e^2 l \bar{v}}{6 RT}.$$

Das ist die Drudesche Formel für die elektrische Leitfähigkeit. Numerisch kann sie offenbar bloß eine ganz grobe Näherung¹⁾ liefern, und sie muß durch die genaue Formel (609) ersetzt werden, wenn man genauere Werte braucht.

Verhältnis der beiden Leitfähigkeiten.

406. Das Wiedemann-Franz'sche Gesetz. Durch Vergleich der Gleichungen (818) und (819) erhalten wir

$$\frac{\vartheta}{\sigma} = 3 \left(\frac{R}{e} \right)^2 \frac{T}{J}.$$

Das ist die Näherungsformel von Drude für ϑ/σ . Die genaue Formel von Richardson und Bohr, die wir in § 305 erhielten, lautete

$$(820) \quad \frac{\vartheta}{\sigma} = \frac{2s}{s-1} \left(\frac{R}{e} \right)^2 \frac{T}{J}.$$

Aus dieser Gleichung geht hervor, daß bei gegebener Temperatur das Verhältnis von elektrischer und Wärmeleitfähigkeit für alle Substanzen gleich sein muß.

Das ist das Wiedemann-Franz'sche Gesetz, das von den Autoren im Jahre 1853²⁾ als empirische Entdeckung veröffentlicht wurde.

Das Lorentz'sche Gesetz. Aus Gleichung (820) folgt ebenfalls, daß das Verhältnis von elektrischer und Wärmeleitfähigkeit proportional der absoluten Temperatur sein muß, ein Gesetz, das auf theoretischer Basis von Lorentz im Jahre 1872³⁾ ausgesprochen wurde.

Vergleich mit dem Experiment.

407. Für elastische Kugeln reduziert sich die Gleichung (820) auf die ursprünglich von Lorentz⁴⁾ angegebene Formel

$$(821) \quad \frac{\vartheta}{\sigma} = 2 \left(\frac{R}{e} \right)^2 \frac{T}{J}.$$

¹⁾ Es sind verschiedene Versuche unternommen worden, genauere Werte für den numerischen Faktor in der Drudeschen Theorie zu erhalten, siehe im besonderen N. Bohr, *Studier over Metallernes Elektrontheorie* S. 54, und W. F. G. Swann, *Phil. Mag.* **27**, 441 (1914). Aber es ist nicht möglich, durch eine kürzere Entwicklung, als die des 8. Kapitels ein genaues Resultat zu erzielen.

²⁾ *Pogg. Ann.* **89**, 497 (1853).

³⁾ *Pogg. Ann.* **147**, 429 (1872) und *Wied. Ann.* **13**, 422 (1882).

⁴⁾ Siehe Fußnote zu Seite 289.

Benutzen wir die in den § 8 und 151 angegebenen Werte, so finden wir, daß diese Gleichung die Gestalt

$$\frac{\vartheta}{\sigma T} = 1,777 \cdot 10^8 \text{ elektromagnetische Einheiten}$$

annimmt.

Bei 18° C zum Beispiel ($T = 291,1$) sollte der Wert von ϑ/σ gleich sein $5,17 \cdot 10^{10}$. Die Werte von ϑ/σ sind experimentell von Jäger und Diesselhorst¹⁾ für eine große Zahl von Substanzen bei 18° C und bei 100° C bestimmt worden. Sie finden zum Beispiel

für drei Proben von Kupfer $\vartheta/\sigma = 6,76, 6,65, 6,71 \cdot 10^{10}$,
 „ Silber $\vartheta/\sigma = 6,86 \cdot 10^{10}$,
 „ zwei Proben von Gold $\vartheta/\sigma = 7,27, 7,09 \cdot 10^{10}$.

Sorgfältigere Experimente über einen weiten Temperaturbereich wurden von Lees²⁾ durchgeführt. Eine Probe aus seinen Ergebnissen ist in der folgenden Tabelle enthalten, welche die Werte von $\vartheta/\sigma T$ bei verschiedenen Temperaturen angibt.

Werte von $\frac{\vartheta}{\sigma T} \cdot 10^{-8}$.

Temperatur	Aus den Leeschen Versuchen					Aus Versuchen von Jäger und Diesselhorst	
	-170° C	-60° C	-50° C	0° C	18° C	18° C	100° C
Kupfer	1,85	2,17	2,26	2,30	2,32	2,29	2,32
Silber	2,04	2,29	2,36	2,33	2,33	2,36	2,37
Zink	2,20	2,39	2,40	2,45	2,43	2,51	2,33
Blei	2,55	2,54	2,52	2,53	2,51	2,46	2,51
Stahl	3,34	3,09	3,10	3,06	3,05	3,10	3,09
Manganin	5,94	4,16	3,58	3,41	3,34	3,14	2,97

408. Diese Zahlen zeigen, daß die beobachteten Werte von ϑ/σ , obgleich sie von derselben Größenordnung sind wie die von der Theorie vorausgesagt, doch in jedem Falle etwas zu groß sind.

¹⁾ Berliner Sitzungsberichte 38, 719 (1899) und Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt 3, 369 (1900).

²⁾ C. H. Lees, „Der Effekt tiefer Temperaturen auf die thermische und elektrische Leitfähigkeit gewisser beinahe reiner Metalle und Legierungen“ (Bakerias Lectura, 1908) Phil. Trans. 208 A, 381.

Es ist schwieriger, die von der Theorie vorausgesagten Werte von ϑ und σ einzeln zu prüfen, da die theoretischen Formeln für diese Koeffizienten einzeln die Größen ν und l enthalten, für die man schwer eine zuverlässige numerische Abschätzung zu machen vermag. Doch aus dem Erreichbaren geht unzweideutig hervor, daß die Formeln für ϑ und σ einzeln nicht im entferntesten eine so gute Übereinstimmung mit der Beobachtung zeigen wie die Formel für das Verhältnis ϑ/σ .

Selbst bei gewöhnlichen Temperaturen kann der für σ aus der Gleichung (819) vorausgesagte Wert mit den beobachteten Werten von σ nur dann in Einklang gebracht werden, wenn man dem Produkt νl einen beträchtlich größeren Wert zuschreibt, als mit unserer anderweitigen Kenntnis über die Werte von ν und l verträglich ist. Bei tiefen Temperaturen wird diese Schwierigkeit bedeutend größer. So hat z. B. Kamerlingh Onnes¹⁾ gefunden, daß bei sehr tiefen Temperaturen der spezifische Widerstand vieler Metalle sich auf einen verschwindend kleinen Bruchteil des Widerstandes bei 0° C reduziert; bei Heliumtemperaturen (d. i. unterhalb 4° absolut) soll der Widerstand bloß noch von der Größenordnung von 10^{-11} mal dem bei gewöhnlichen Temperaturen sein. Bei diesen sehr tiefen Temperaturen wird sich der Wert von \bar{c} in Formel (819) auf etwa ein Zehntel seines Wertes bei 0° C erniedrigen, wogegen wir nicht annehmen können, daß irgend eine große Änderung in dem Werte von ν stattfindet. Es scheint also, daß das 10^{10} fache Wachsen der Leitfähigkeit ein 10^{10} faches Wachsen von l beanspruchen würde, wenn die Theorie, auf der die Formel (819) aufgebaut ist, richtig wäre. Das verlangt, daß die Elektronen freie Weglängen beschreiben, die in Metern oder selbst in Kilometern gemessen werden müssen, eine Forderung, die sich unmöglich mit den bekannten Tatsachen der Struktur der Materie in Einklang bringen lassen.

Daß so große freie Weglängen notwendig sind, kann man auf sehr direkte Weise sehen. In einem von Kamerlingh Onnes beschriebenen Experiment wurde eine Spule von Bleidraht in flüssiges Helium gebracht, und man fand, daß sie einen $5 \cdot 10^{-11}$ fachen Widerstand von dem bei 0° C hatte. Die Enden der Spule wurden

¹⁾ Experimente mit flüssigem Helium, Koninkl. Akad. Wetenschappen, Amsterdam, Proc. **23**, 12 (1914).

dann zusammengeschmolzen und in der Spule durch magnetische Induktion ein Strom erregt. Man fand, daß die „Relaxationszeit“ dieses Stromes — d. h. die Zeit, die verfließt, bis er auf das $1/e$ fache seiner ursprünglichen Stärke herabsinkt — von der Größenordnung eines Tages war, während sie unter normalen Verhältnissen $1/700000$ Sekunde gewesen wäre. In einer eine Stunde währenden Beobachtung konnte keine merkliche Abnahme des Stromes konstatiert werden. Würde der Strom aus freien bewegten Elektronen bestehen, so müßte jedes freie Elektron in dieser Zeit einen Weg von etwa 30000 Kilometern zurücklegen können, ohne daß seine Bewegung durch Zusammenstöße merklich aufgehalten würde.

Wien¹⁾ hat eine Modifikation der Drudeschen Theorie auf Grund der Planckschen Quantentheorie vorgeschlagen, die den Versuch macht, diese Schwierigkeit zu beseitigen. Ein anderer Vorschlag, der sich ebenfalls auf die Vorstellungen der Quantentheorie stützt, wird später in Kapitel XVII auseinandergesetzt werden. Es würde jedoch über den Rahmen dieses Buches hinausgehen, wenn wir auf diese Theorien im einzelnen eingehen würden; ihre Beziehung zu den Begriffen der dynamischen Gastheorie ist bloß lose.

13. Kapitel.

Diffusion.

Elementare Theorien.

Meyers Theorie.

409. Die Schwierigkeiten, die sich einer exakten mathematischen Behandlung der Diffusion entgegenstellen, sind ähnlich jenen, die uns bei den Problemen der Viskosität und der Wärmeleitung begegnet sind. Nach dem Muster der Untersuchung dieser vorhergehenden Probleme werden wir damit beginnen, eine einfache, jedoch mathematisch unexakte Behandlung der Frage zu entwickeln.

Wir denken uns zwei Gase, die durcheinander in einer Richtung parallel zur x -Achse diffundieren, wobei die Bewegung in allen

¹⁾ Berliner Sitzungsber. 7, 184 (1913).

Punkten einer Ebene senkrecht zur z -Achse gleich sein soll. Die Gase sind demnach in Schichten senkrecht zu dieser Achse angeordnet. Die Massengeschwindigkeit des ganzen Gases in der Richtung der wachsenden z sei w , und die Molekulardichten der zwei Gase seien ν_1, ν_2 . Dann sind ν_1, ν_2 und w_0 Funktionen von z allein.

Wir können mit hinreichender Genauigkeit bei diesem Problem annehmen, daß die Massengeschwindigkeit des Gases gegenüber seiner Molekulargeschwindigkeit klein sei, und ferner, daß der lineare Maßstab der Veränderung in jedem der beiden Gase im Vergleich mit der mittleren freien Weglänge eines Moleküls groß sei. Wir werden ferner, um eine erste Näherung zu erhalten, annehmen, daß das Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz in jedem Punkte gültig und h für beide Gase gleich sei.

410. Die Zahl der Moleküle der ersten Art, die die Ebene $z = z_0$ pro Flächeneinheit in der Zeiteinheit in der Richtung der wachsenden z durchkreuzen, ist gleich

$$(822) \quad \left(\frac{hm_1}{\pi}\right)^{3/2} \iiint \nu_1 e^{-hm_1[u^2+v^2+(w-w_0)^2]} w \, du \, dv \, dw,$$

worin die Grenzen in bezug auf u und v von $-\infty$ bis $+\infty$ und in bezug auf w von 0 bis ∞ reichen.

Da diese Moleküle nicht alle von demselben Punkte kommen, muß ν_1 im Hinblick auf die bereits erläuterten Grundsätze an jenem Punkte berechnet werden, von dem sie nach ihrem letzten Zusammenstoß ausgingen. Jene, welche sich so bewegen, daß sie einen Winkel Θ mit der z -Achse einschließen, werden, wie wir annehmen können, im Mittel von einem Punkte kommen, in dem die z -Koordinate $z_0 - \lambda \cos \Theta$ beträgt, und wir können in diesem Punkte den Wert von ν_1 gleichsetzen

$$(823) \quad \nu_1 = \nu_1(z_0) - \lambda \cos \Theta \left(\frac{\partial \nu_1}{\partial z}\right)_{z_0}.$$

Wir können nun das Integral (822) in zwei Integrale entsprechend den beiden Termen auf der rechten Seite der Gleichung (823) zerlegen.

Der Wert des ersten ist

$$(824) \quad \left\{ \begin{aligned} & \left(\frac{h m_1}{\pi} \right)^{3/2} \iiint v_1(z_0) e^{-h m_1 (u^2 + v^2 + (w - w_0)^2)} w \, du \, dv \, dw \\ & = v_1(z_0) \left(\frac{h m_1}{\pi} \right)^{3/2} \iiint e^{-h m_1 (u^2 + v^2 + w^2)} (w + w_0) \, du \, dv \, dw \end{aligned} \right.$$

worin, wie gewohnt, w an Stelle von $w - w_0$ steht. Die Grenzen der Integration sind für u und v : $-\infty$ bis $+\infty$, und für w : $-w_0$ bis ∞ . Wir haben

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-h m_1 u^2} \, du = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-h m_1 v^2} \, dv = \left(\frac{\pi}{h m_1} \right)^{1/2}$$

und bis auf Glieder erster Ordnung in w_0 genau

$$\int_{-w_0}^{\infty} e^{-h m_1 w^2} w \, dw = \frac{1}{2 h m_1}, \quad \int_{-w_0}^{\infty} e^{-h m_1 w^2} w_0 \, dw = \frac{1}{2} w_0 \left(\frac{\pi}{h m_1} \right)^{1/2}.$$

Daher erhalten wir als Wert des Ausdrucks (824)

$$(825) \quad \frac{1}{2} v_1(z_0) \left(\frac{1}{\sqrt{\pi h m_1}} + w_0 \right) = \frac{1}{2} v_1(z_0) \left(\frac{1}{2} \bar{c}_1 + w_0 \right),$$

worin \bar{c}_1 , wie in § 30, die mittlere Molekulargeschwindigkeit aller Moleküle der ersten Art bedeutet und durch Gleichung (44) gegeben ist.

Das zweite für die Auswertung des Ausdrucks (822) benötigte Integral lautet

$$(826) \quad \lambda \left(\frac{\partial v_1}{\partial z} \right)_{z_0} \left(\frac{h m_1}{\pi} \right)^{3/2} \iiint e^{-h m_1 [u^2 + v^2 + (w - w_0)^2]} w \cos \Theta \, du \, dv \, dw.$$

Infolge der Anwesenheit des Faktors $\lambda \left(\frac{\partial v_1}{\partial z} \right)_{z_0}$ ist dieser Ausdruck bereits eine kleine Größe von erster Ordnung, so daß wir bei ihrer Auswertung $w_0 = 0$ setzen können. Ersetzen wir $\cos \Theta$ durch w/c , so wird daraus

$$\lambda \left(\frac{\partial v_1}{\partial z} \right)_{z_0} \left(\frac{h m_1}{\pi} \right)^{3/2} \iiint e^{-h m_1 c^2 \frac{w^2}{c}} \, du \, dv \, dw,$$

worin sich das Integral über alle Werte von u und v und über alle positiven Werte von w erstreckt.

Dieser Ausdruck ist leicht zu berechnen, indem man bemerkt, daß er gerade halb so groß ist, als er wäre, wenn man ihn über alle Werte von u , v , w erstreckt hätte, und er ist daher gleich $\frac{1}{2} \lambda \left(\frac{\partial v_1}{\partial z} \right)_{z_0}$ mal dem Mittelwert von w^2/c , genommen über alle Moleküle in einem Gase ohne Massenbewegung. Dieser Mittelwert ist gleich einem Drittel des Mittelwertes von $\frac{u^2 + v^2 + w^2}{c}$ oder c , und daher gleich $\frac{1}{3} \bar{c}_1$. Daher lautet der Wert des Ausdruckes (826)

$$\frac{1}{6} \lambda \left(\frac{\partial v_1}{\partial z} \right)_{z_0} \bar{c}_1.$$

Kombinieren wir dies mit dem Ausdruck (825), so finden wir als Gesamtwert des Ausdruckes (822)

$$\frac{1}{2} v_1 (\frac{1}{2} \bar{c}_1 + w_0) - \frac{1}{6} \lambda \frac{\partial v_1}{\partial z} \bar{c}_1,$$

in dem alle Größen in der Ebene $z = z_0$ zu berechnen sind.

Das ist der Gesamtfluß von Molekülen durch die Flächeneinheit der Ebene $z = z_0$ in der Richtung der wachsenden z . Der entsprechende Fluß in der entgegengesetzten Richtung ist gleich

$$\frac{1}{2} v_1 (\frac{1}{2} \bar{c}_1 - w_0) + \frac{1}{6} \lambda \frac{\partial v_1}{\partial z} \bar{c}_1.$$

411. Der Betrag des Zuwachses der Zahl der Moleküle der ersten Art auf der positiven Seite der Ebene $z = z_0$, gemessen pro Zeit- und Flächeneinheit, ist gleich der Differenz dieser beiden Ausdrücke. Bezeichnen wir diese Größe mit Γ_1 , so haben wir

$$(827) \quad \Gamma_1 = v_1 w_0 - \frac{1}{3} \lambda_1 \frac{\partial v_1}{\partial z} \bar{c}_1.$$

Ähnlich erhalten wir für den Betrag des Zuwachses von Molekülen der zweiten Art

$$(828) \quad \Gamma_2 = v_2 w_0 - \frac{1}{3} \lambda_2 \frac{\partial v_2}{\partial z} \bar{c}_2.$$

Eliminieren wir w_0 aus diesen Gleichungen, so erhalten wir

$$(829) \quad \Gamma_1 v_2 - \Gamma_2 v_1 = \frac{1}{3} v_1 \lambda_2 \bar{c}_2 \frac{\partial v_2}{\partial z} - \frac{1}{3} v_2 \lambda_1 \bar{c}_1 \frac{\partial v_1}{\partial z}.$$

412. Der Druck muß im ganzen Gase konstant sein, so daß gelten muß

$$v_1 + v_2 = \text{konst.},$$

woraus durch Differentiation nach z folgt

$$\frac{\partial v_1}{\partial z} + \frac{\partial v_2}{\partial z} = 0.$$

Ist überdies der Strom stationär, so darf $v_1 + v_2$ nicht mit der Zeit variieren, so daß der Gesamtfluß von Molekülen über jede Ebene gleich Null sein muß, und dazu ist erforderlich, daß

$$\Gamma_1 + \Gamma_2 = 0.$$

Aus Gleichung (829) wird nun

$$(830) \quad -\Gamma_1 = \Gamma_2 = \frac{1}{3} \frac{v_1 \lambda_2 \bar{c}_2 + v_2 \lambda_1 \bar{c}_1}{v_1 + v_2} \frac{\partial v_1}{\partial z}.$$

Die Zahl der Moleküle der ersten Art in einer Schicht vom Querschnitt Eins zwischen den Ebenen $z = z_0$ und $z = z_0 + dz$ ist $v_1 dz$; diese Größe nimmt mit der Geschwindigkeit $\frac{dv_1}{dt} dz$ zu,

wofür man aber auch findet $-\frac{\partial \Gamma_1}{\partial z} dz$, indem man den Fluß durch die zwei Begrenzungsebenen berechnet. Daher haben wir

$$\frac{dv_1}{dt} = -\frac{\partial \Gamma_1}{\partial z},$$

und mit Benutzung des Wertes von Γ_1 aus Gleichung (830) und Vernachlässigung von kleinen Größen zweiter Ordnung wird daraus

$$(831) \quad \frac{dv_1}{dt} = \mathfrak{D}_{12} \frac{\partial^2 v_1}{\partial z^2},$$

worin bedeutet

$$(832) \quad \mathfrak{D}_{12} = \frac{1}{3} \frac{v_1 \lambda_2 \bar{c}_2 + v_2 \lambda_1 \bar{c}_1}{v_1 + v_2}.$$

Die Gleichung (831) ist die wohlbekannte Diffusionsgleichung, wobei \mathfrak{D}_{12} der Diffusionskoeffizient der beiden Gase ist. Daher ist der Diffusionskoeffizient durch die Formel (832) gegeben. Er ist augenscheinlich symmetrisch in bezug auf die physikalischen Eigenschaften der beiden Gase, er hängt jedoch von dem Verhältnis v_1/v_2 ab, in dem die beiden Gase miteinander gemischt sind.

Die vorstehende Entwicklung ist im wesentlichen gleich der von Meyer in seiner kinetischen Gastheorie gegebenen und die

Formel (832) ist allgemein als die Meyersche Formel¹⁾ für den Diffusionskoeffizienten bekannt.

Einige Spezialfälle dieser Formel wollen wir gesondert betrachten.

Der Koeffizient der Selbstdiffusion.

413. Betrachten wir die Diffusion zwischen zwei Gasen, in denen die Moleküle annähernd gleiche Größe und gleiches Gewicht haben, und kommen wir überein, die Differenzen in Größe und Gewicht zu vernachlässigen, so können wir annehmen, daß λ und c für beide Gase gleich sind und erhalten so

$$(833) \quad \mathfrak{D} = \frac{1}{3} \lambda \bar{c}.$$

Vergleichen wir das mit dem Werte des Viskositätskoeffizienten [Gleichung (765)]

$$\kappa = \frac{1}{3} \lambda \bar{c} \varrho,$$

so erhalten wir die Beziehung

$$(834) \quad \mathfrak{D} = \frac{\kappa}{\varrho}.$$

Die so erhaltene Größe \mathfrak{D} kann als Koeffizient der Selbstdiffusion oder inneren Diffusion eines einzelnen Gases bezeichnet werden. Sie mißt, wie schnell ausgewählte Moleküle eines homogenen Gases innerhalb der übrigen diffundieren.

Abhängigkeit von den Mischungsverhältnissen.

414. In dem Spezialfall, auf den die Formel (833) anwendbar ist, ist der Wert von \mathfrak{D} unabhängig von ν_1 und ν_2 , die Formel (832) zeigt jedoch, daß \mathfrak{D}_{12} im allgemeinen mit dem Mischungsverhältnis variieren sollte. In dem Grenzfall, in dem $\nu_1/\nu_2 = 0$ ist, haben wir

$$\mathfrak{D}_{12} = \frac{1}{3} \lambda_1 \bar{c}_1 = \frac{2}{3 \sqrt{\pi h (m_1 + m_2)} \pi \nu S_{12}^2} \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{1/2}$$

und eine ähnliche Formel gibt es für den Fall $\nu_2/\nu_1 = 0$, in der m_1 und m_2 miteinander vertauscht sind.

¹⁾ Der wirkliche von Meyer angegebene Wert von \mathfrak{D}_{12} (Kinetische Gastheorie) ist gleich dem $\frac{2}{3} \pi$ fachen des durch Formel (832) gegebenen. Bei Meyers Formel wird jedoch der Versuch gemacht, eine Korrektur in Rechnung zu ziehen, die wir uns hier für eine spätere Diskussion aufsparen (§ 415). Meyer hält seine Korrektur nicht für exakt.

Der Diffusionskoeffizient steht also in den beiden Fällen in dem Verhältnis

$$(835) \quad \frac{\mathfrak{D}_{v_1=0}}{\mathfrak{D}_{v_2=0}} = \frac{m_2}{m_1},$$

woraus hervorgeht, daß der Wert von \mathfrak{D} gemäß der Formel von Meyer sich sehr stark mit den Mischungsverhältnissen verändern sollte. Die zu erwartende Veränderung sollte am größten sein für Moleküle mit sehr ungleichen Massen. So würde zum Beispiel für die Diffusion von $\text{H}_2\text{--CO}_2$ die extreme Änderung gleich 22 zu 1 sein, für A—He 10 zu 1 usw.

Wie wir später sehen werden, ist die beobachtete Änderung mit v_1/v_2 nicht im entferntesten so groß, als sie nach dieser Formel vorausgesagt wird; wir werden jedoch jetzt daran gehen, die Formel in bezug auf die Persistenz der Geschwindigkeiten zu korrigieren, und wir werden finden, daß die korrigierten Gleichungen eine weit kleinere Abhängigkeit des \mathfrak{D}_{12} von v_1/v_2 ergeben.

Korrektion an Meyers Theorie für den Fall, daß die Moleküle elastische Kugeln sind.

415. So wie es bei den entsprechenden Formeln für die Viskosität und die Wärmeleitung der Fall war, können die angenäherten Formeln, die wir erhalten hatten, durch eine Korrektion des numerischen Faktors verbessert werden.

Wir wollen zunächst die Korrektion betrachten, die an der einfachen Formel für die Selbstdiffusion anzubringen ist, nämlich

$$(836) \quad \mathfrak{D} = \frac{1}{3} \lambda \bar{c},$$

$$(837) \quad = \frac{\kappa}{\varrho}.$$

Wie früher, sind zwei Fehlerquellen in diese beiden Näherungsformeln hineingebracht worden, wovon die erste davon herrührt, daß λ für alle Geschwindigkeiten als gleich angenommen wurde, und die zweite davon, daß die Persistenz der Geschwindigkeiten vernachlässigt wurde.

Was das erste betrifft, so ist es klar, daß in dem Ausdruck (826) λ durch λ_c ersetzt werden und unter das Integralzeichen

gezogen werden muß. Daher muß im Endresultat an Stelle von von λ , l treten, wobei

$$(838) \quad l = \frac{\int_0^{\infty} \lambda_c e^{-hm c^2} c^3 dc}{\int_0^{\infty} e^{-hm c^2} c^3 dc} = \frac{\overline{\lambda_c c}}{\bar{c}}.$$

Das ist jedoch genau das gleiche l wie in der Formel für die Viskosität, und wir fanden als Wert dafür in § 370

$$1,051/\sqrt{2} \pi \nu \sigma^2.$$

Daher berührt diese Korrektion \mathfrak{D} und κ genau in gleicher Weise, indem jedes sich mit 1,051 multipliziert, die Gleichung (837) berührt sie jedoch nicht.

416. Wir untersuchen nun den Effekt der Persistenz der Geschwindigkeiten. Wir fanden in § 371, daß, wenn ein Molekül in einer gegebenen Richtung an der Ebene $z = z_0$ ankommt, die Erwartung der Strecke, die es in dieser Richtung zurückgelegt hat, nicht gleich λ ist, sondern gleich $k\lambda$, worin

$$k = \frac{1}{1 - \Theta}.$$

Hier bedeutet Θ die Persistenz der Geschwindigkeiten bei einem Zusammenstoß zwischen zwei Molekülen von gleicher Masse; der Wert hiervon ist, wie wir in § 357 fanden, gleich 0,406. Daher ist die Erwartung dafür, daß das Molekül zu dem einen oder dem anderen Gase gehört, nicht gleich derjenigen, die der Strecke λ nach rückwärts zugeordnet wäre, sondern der Strecke $k\lambda$, und der Effekt der „Persistenz“ besteht daher darin, den Wert von \mathfrak{D} nach Gleichung (836) mit einem Faktor k zu multiplizieren. Ebenso besteht, wie wir in § 371 gesehen haben, der Einfluß der Persistenz auf den Viskositätskoeffizienten darin, daß der einfache Ausdruck $\frac{1}{3} \lambda \bar{c} \varrho$ mit einem Faktor $1/(1 - \frac{1}{2} \Theta)$ zu multiplizieren ist.

Die Werte von \mathfrak{D} und κ werden demnach, beide für die Persistenz korrigiert, die folgende Form annehmen

$$\mathfrak{D} = \frac{1}{3(1 - \Theta)} \lambda \bar{c},$$

$$\kappa = \frac{1}{3(1 - \frac{1}{2} \Theta)} \lambda \bar{c} \varrho,$$

so daß die korrigierte Form der Gleichung (837) lauten muß

$$\mathfrak{D} = \frac{1 - \frac{1}{2}\Theta}{1 - \Theta} \frac{\kappa}{\rho}.$$

Setzen wir $\Theta = 0,406$, gleich dem in § 357 gefundenen Wert, so wird daraus

$$(839) \quad \mathfrak{D} = 1,34 \frac{\kappa}{\rho}.$$

Es ist von Interesse, den Ursprung des Unterschiedes zwischen dem Effekt der Persistenz der Geschwindigkeiten auf die Diffusion einerseits und auf die Viskosität und die Wärmeleitung andererseits aufzudecken. Wie man sieht, ist die Diffusion ein Transport einer Qualität, während die Viskosität und die Wärmeleitung Transporte von Quantitäten sind. Der Unterschied beruht letzten Endes auf dem Umstand, daß Qualitäten bei Zusammenstößen ungeändert bleiben, während Quantitäten dies nicht tun.

417. Der Einfluß der Persistenz, wenn die Moleküle ungleiche Massen haben, ist schwieriger abzuschätzen.

Wären die Moleküle gleich, so würde die Erwartung der Strecke, die ein Molekül zurückgelegt hat, durch die Persistenz von λ auf

$$(840) \quad \lambda + \Theta \lambda + \Theta^2 \lambda + \Theta^3 \lambda + \dots = \frac{\lambda}{1 - \Theta}$$

vergrößert werden.

Haben die Moleküle ungleiche Massen, so wird die Persistenz bei verschiedenen Stößen verschieden sein und an Stelle des Ausdruckes (840) wird ein solcher von der Form

$$(841) \quad \lambda + p \lambda + p q \lambda^2 + p q r \lambda^3 + \dots$$

treten, worin $p, q, r \dots$ die verschiedenen Persistenzen bei den verschiedenen Zusammenstößen sind. Gesetzt, wir betrachten die Bewegung eines Moleküls der Masse m_1 in einem Gemisch von Molekülen mit den Massen m_1, m_2 , die in dem Verhältnis ν_1/ν_2 gemischt sind. Dann wird von den Größen $p, q, r \dots$ ein gewisser Bruchteil, sagen wir β des Ganzen einen Mittelwert $\Theta = 0,406$ besitzen, der Zusammenstöße mit anderen Molekülen der ersten Art darstellt, während der Rest, ein Bruchteil $1 - \beta$ des Ganzen, einen Mittelwert besitzen wird, den wir mit Θ_{12} bezeichnen wollen, was gleich der Persistenz für ein

Molekül der ersten Art ist, das mit einem solchen der zweiten Art zusammenstößt.

P möge den Ausdruck (841) bedeuten und s den Ausdruck $\beta\Theta + (1 - \beta)\Theta_{12}$, der der Erwartung einer jeden der Größen $p, q, r \dots$ gleich ist. Wir haben

$$P = \lambda + p\lambda + pq\lambda^2 + pqr\lambda^3 + \dots,$$

$$Ps = s\lambda + ps\lambda^2 + pqs\lambda^3 + \dots$$

und daraus durch Subtraktion

$$P(1 - s) = \lambda + (p - s)\lambda + p(q - s)\lambda^2 + pq(r - s)\lambda^3 + \dots$$

Offenbar ist die Erwartung der rechten Seite gleich λ , denn die Erwartungen von $p - s, q - s, r - s \dots$ sind alle Null. Daher ist die Erwartung von P gleich

$$(842) \quad P = \frac{\lambda}{1 - s} = \frac{\lambda}{1 - \{\beta\Theta + (1 - \beta)\Theta_{12}\}}.$$

Demnach besteht der Effekt der Persistenz in diesem Gasgemisch darin, λ auf einen Wert zu erhöhen, dessen Erwartung gleich ist der rechten Seite der Gleichung (842).

In § 345 fanden wir für die mittlere Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes pro Zeiteinheit für ein Molekül der ersten Art, das sich in einer Mischung von zwei Gasarten bewegt,

$$2\nu_1\sigma_1^2\sqrt{\frac{2\pi}{hm_1}} + 2\nu_2S_{12}^2\sqrt{\frac{\pi}{h}\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)}.$$

Darin stellt der erste Term Zusammenstöße mit Molekülen der ersten Art dar und der zweite Zusammenstöße mit Molekülen der zweiten Art. Das Verhältnis dieser beiden Terme ist daher genau gleich dem Verhältnis $\beta:(1 - \beta)$, und daher gilt

$$\frac{\beta}{\sqrt{2\pi\nu_1\sigma_1^2}} = \frac{1 - \beta}{\pi\nu_2S_{12}^2\sqrt{\left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right)}}.$$

Jeder Bruch ist gleich

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi\nu_1\sigma_1^2 + \pi\nu_2S_{12}^2\sqrt{\left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right)}}},$$

und das wiederum ist gleich λ_1 nach Gleichung (725).

Benutzen wir diesen Wert von β , so finden wir für den Wert des Ausdruckes (842) die freie Weglänge eines Moleküls der ersten Art vermehrt durch die Persistenz

$$(843) \quad P_1 = \frac{1}{(1 - \Theta) \sqrt{2} \pi \nu_1 \sigma_1^2 + (1 - \Theta_{12}) \pi \nu_2 S_{12}^2 \sqrt{\left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right)}}$$

und für die entsprechende Größe für das zweite Molekül

$$(844) \quad P_2 = \frac{1}{(1 - \Theta) \sqrt{2} \pi \nu_2 \sigma_2^2 + (1 - \Theta_{21}) \pi \nu_1 S_{12}^2 \sqrt{\left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right)}}.$$

Ersetzen wir λ_1, λ_2 in Gleichung (832) durch ihre vergrößerten Werte, die oben angegeben sind, so finden wir als Form der Meyerschen Gleichung nach Anbringung der Korrektur für die Persistenz der Geschwindigkeiten

$$(845) \quad \mathfrak{D}_{12} = \frac{1}{3} \frac{\nu_1 P_2 \bar{c}_2 + \nu_2 P_1 c_1}{\nu_1 + \nu_2}.$$

418. In dieser Formel ist der Wert von Θ stets gleich 0,406, der Wert von Θ_{12} hängt, wie wir in § 359 gesehen haben, von dem Verhältnis der beiden Massen ab. Wir fanden, daß Θ_{12} die Gestalt

$$\Theta_{12} = \frac{m_1 - \alpha_{12} m_2}{m_1 + m_2}$$

hatte, worin α_{12} eine kleine positive Zahl war, die von dem Verhältnis der Massen abhängig ist, jedoch stets zwischen 0 und $\frac{1}{3}$ liegt und für gleiche Massen gleich 0,188 ist.

Wenn ν_1 klein ist, haben wir an Stelle der für den Grenzfall in § 414 angegebenen Gestalt

$$(846) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{D}_{12} &= \frac{1}{3} \frac{\nu_2 P_1 \bar{c}_1}{\nu_1 + \nu_2} = \frac{2}{3(1 - \Theta_{12}) \pi (\nu_1 + \nu_2) S_{12}^2} \sqrt{\frac{m_2}{\pi h m_1 (m_1 + m_2)}} \\ &= \frac{2}{3(1 + \alpha_{12}) \pi (\nu_1 + \nu_2) S_{12}^2} \sqrt{\frac{1}{\pi h} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)}. \end{aligned} \right.$$

Die Form für den Grenzfall, daß ν_2 klein ist, lautet genau so, mit dem Unterschied, daß α_{12} durch α_{21} ersetzt ist. Also ist das Verhältnis der extremen Werte von \mathfrak{D} , wenn ν_1/ν_2 variiert, gleich

$$\frac{\mathfrak{D}_{\nu_1=0}}{\mathfrak{D}_{\nu_2=0}} = \frac{1 + \alpha_{21}}{1 + \alpha_{12}},$$

anstatt des Verhältnisses $m_2:m_1$, das man aus Meyers Formel (835) findet. Da die äußersten möglichen Werte für α , 0 und $1/3$ sind, zeigt sich, daß \mathfrak{D} höchstens im Verhältnis 4:3 variieren kann.

Wenn man also die Persistenz der Geschwindigkeiten in Rechnung zieht, so liefert die Meyersche Formel Werte, die nicht sehr mit dem Mischungsverhältnis $\nu_1:\nu_2$ variieren¹⁾.

Die Stefan-Maxwellsche Theorie.

419. Eine andere Theorie der Diffusion wurde von Stefan²⁾ und Maxwell³⁾ auf Grund von physikalischen Prinzipien, die wir nun auseinandersetzen werden.

Wir bemerken, daß die Gleichung (831) von derselben Gestalt ist wie die bekannte Gleichung der Wärmeleitung: sie bedeutet ein Fortschreiten oder eine Zerstreuung des Gases der ersten Art, ähnlich dem Fortschreiten oder der Zerstreuung der Wärme bei einem Wärmeleitungsproblem. Je größer \mathfrak{D} ist, desto rascher geht dieser Prozeß vonstatten, ist am größten, wenn die freien Weglängen am größten sind und umgekehrt. Große freie Weglängen bedeuten, wie wir erwarten sollten, schnelle Diffusion.

Nun haben wir in § 340 gefunden, daß die Formel für die mittlere freie Weglänge λ_1 in einem Gemisch zweier Gase lautet

$$(847) \quad \lambda_1 = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \nu_1 \sigma_1^2 + \sqrt{\left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right) \pi \nu_2 S_{12}^2}},$$

wo S_{12} das arithmetische Mittel der Durchmesser der beiden Molekülarten ist. Je größer der Nenner in diesem Ausdruck ist,

¹⁾ Dies wurde in einer bemerkenswerten Arbeit von Kuenen ausgeführt (Die Diffusion von Gasen gemäß O. E. Meyer, Supp. No. 28 zu Communications from the Phys. Lab. of Leiden, Januar 1913). Kuenen nahm α konstant gleich 0,188 an, seinen Wert für $m_1 = m_2$, und setzte voraus, daß die Zahl der Zusammenstöße im Verhältnis $\nu_1^2:\nu_1 \nu_2$ stehe, so daß sein Resultat von dem meinen verschieden ist, jedoch das Prinzip im wesentlichen das gleiche war. In einer späteren Arbeit desselben Autors (Communications from the Phys. Lab. of Leiden, Supp. 28) wurde die Differenz der Massen in Rechnung gezogen.

²⁾ Wiener Sitzungsber. (2) **63**, 63 (1871) und **65**, 323 (1872).

³⁾ Gesammelte Arbeiten I, S. 392 und II, S. 57. Siehe auch Boltzmann, Wiener Sitzungsber. (2) **66**, 324 (1872); **78**, 733 (1878); **86**, 63 (1882) und **88**, 835 (1883). Ferner Vorlesungen über Gastheorie I, S. 96.

desto kleiner wird λ_1 sein und desto langsamer der Vorgang der Diffusion. Beide Glieder im Nenner des Ausdruckes (847) tragen demnach dazu bei, den Prozeß der Diffusion zu behindern.

Das zweite der beiden Glieder kommt von Zusammenstößen der Moleküle der ersten Art mit Molekülen der zweiten Art her, und daß diese Zusammenstöße die Diffusion behindern dürften, ist leicht einzusehen. Weniger klar ist es jedoch, wieso Zusammenstöße der Moleküle der ersten Art miteinander, die durch das erste Glied im Nenner des Ausdruckes (847) dargestellt werden, den Diffusionsvorgang behindern können. Wenn Moleküle derselben Art zusammenstoßen, so wird ihre mittlere Vorwärtsbewegung wegen der Erhaltung der Bewegungsgröße durch die Zusammenstöße unbeeinflusst bleiben, und es ist nicht leicht, einzusehen, wie der Vorgang der Diffusion durch die Zusammenstöße behindert werden sollte.

420. Vernachlässigen wir Zusammenstöße zwischen Molekülen derselben Art vollständig, so sollten wir freie Weglängen haben, die durch die Gleichungen

$$(848) \quad \lambda_1 = \frac{1}{\sqrt{\left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right) \pi \nu_2 S_{12}^2}}; \quad \lambda_2 = \frac{1}{\sqrt{\left(1 + \frac{m_2}{m_1}\right) \pi \nu_1 S_{12}^2}}$$

an Stelle der Gleichung (847) gegeben sind. Benutzen wir diese Werte für die freien Weglängen, so wird aus Gleichung (832)

$$(849) \quad \left\{ \begin{aligned} \mathfrak{D}_{12} &= \frac{m_1^{1/2} \bar{c}_2 + m_2^{1/2} \bar{c}_1}{3 \pi (\nu_1 + \nu_2) S_{12}^2 (m_1 + m_2)^{1/2}} \\ &= \frac{2}{3 \pi (\nu_1 + \nu_2) S_{12}^2} \sqrt{\frac{1}{\pi h} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)} \end{aligned} \right.$$

oder, ausgedrückt durch die Molekulargeschwindigkeiten¹⁾,

$$(850) \quad \mathfrak{D}_{12} = \frac{1}{3 \pi \nu S_{12}^2} \sqrt{\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2}.$$

¹⁾ Meyer erhält mit Benutzung des bereits erläuterten Wertes von \mathfrak{D}_{12} (siehe Fußnote zu S. 394) einen Wert von \mathfrak{D}_{12} nach der Theorie von Maxwell, der $\frac{3}{8} \pi$ mal so groß ist als dieser, nämlich

$$(851) \quad \mathfrak{D}_{12} = \frac{1}{8 \nu S_{12}^2} \sqrt{\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2},$$

und dieser selbe Wert wird von Maxwell angegeben [l. c. früher, und Nature 8, 298 (1873)]. Andererseits gelangten Stefan [Wiener Sitzungsber.

421. Haben die beiden Molekülarten gleiche Größe und Masse, so wird aus Formel (850)

$$(852) \quad \mathfrak{D} = \frac{2}{3} \frac{\bar{c}}{\sqrt{2} \pi \nu \sigma^2},$$

welche Meyers unkorrekter Formel (833) gegenübergestellt werden kann.

Benutzen wir die korrigierte Formel von Chapman (773) für den Viskositätskoeffizienten

$$\kappa = 0,499 \frac{\rho \bar{c}}{\sqrt{2} \pi \nu \sigma^2},$$

so können wir die Gleichung (852) auf die Gestalt

$$(853) \quad \mathfrak{D} = 1,336 \frac{\kappa}{\rho}$$

bringen, die sehr gut mit der Gleichung (839) übereinstimmt, die wir erhalten hatten, indem wir Meyers Formel in bezug auf die Persistenz der Geschwindigkeiten korrigierten.

Es ist schwieriger, Gleichung (849) mit Gleichung (845) zu vergleichen, die wir erhalten hatten, indem wir die Formel von Meyer in bezug auf die Persistenz der Geschwindigkeiten korrigierten. Wir bemerken sogleich den Hauptunterschied zwischen den beiden, nämlich daß die Formel von Meyer von dem Verhältnis ν_1/ν_2 abhängt, während die Formel von Maxwell (849) dies nicht tut. In dem Grenzfall $\nu_1 = 0$ reduziert sich die Formel von Meyer auf Formel (846), was mit Maxwells Formel (849) identisch ist, dividiert durch den Faktor $(1 + \alpha_{12})$, wo α_{12} die kleine in § 418 definierte Zahl ist. Daraus geht hervor, daß die Formeln sich eng aneinander anschließen, obgleich sie naturgemäß

68, 323 (1872)], Langevin [Ann. d. Chim. et de Phys. (8) 5, 245 (1905)] und Chapman in seiner ersten Arbeit (Phil. Trans. 211 A, 449) alle zu der Formel

$$\mathfrak{D}_{12} = \frac{3}{32 \nu S_{\frac{1}{2}}^2} \sqrt{\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2},$$

die sich von (851) um einen Faktor $\frac{3}{4}$ unterscheidet. Sowohl Chapman als auch Langevin erweiterten ihre Methoden auf das allgemeine Kraftgesetz μr^{-s} , ihre Methode war der Maxwellschen, wie sie im 9. Kap. (§ 358) wiedergegeben ist, einigermassen ähnlich, sie nahmen jedoch an, daß das Maxwellsche Verteilungsgesetz in Kraft bleibe, so daß ihre Resultate bloß für den Fall $s = 5$ genau sind, für den ihr Resultat mit der Formel von Maxwell (694) übereinstimmt.

nicht genau übereinstimmen können, da die eine eine geringe Veränderung mit v_1/v_2 voraussagt, nach der anderen jedoch überhaupt keine herauskommen sollte.

Genau allgemeine Formeln.

422. Die Formeln, die wir bisher erhalten haben, sind bloße Näherungsformeln, für den sehr speziellen Fall, daß die Moleküle als elastische Kugeln behandelt werden können.

In zwei Spezialfällen haben wir vollkommen strenge Werte für \mathfrak{D}_{12} erhalten. In § 306 [Gleichung (613)] fanden wir die Lösung

$$(854) \quad \mathfrak{D}_{12} = \frac{\frac{2}{3} \Gamma\left(\frac{2}{s-1} + 2\right)}{v_2 (h m_1 m_2 K)^{\frac{2}{s-1}} I_1(s)} \sqrt{\frac{1}{\pi h m_1}}$$

für den Fall, in dem $v_1/v_2 = 0$ und $m_1/m_2 = 0$.

Ferner erhielten wir in § 334 [Gleichung (691)] die Maxwell'sche Lösung

$$(855) \quad \mathfrak{D}_{12} = \frac{1}{2 h m_1 m_2 (v_1 + v_2) A_1} \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{K}}$$

für den Fall, in dem $s = 5$ ist, unabhängig von den Werten der Verhältnisse v_1/v_2 und m_1/m_2 .

Die beiden Lösungen (854) und (855) sind beide vollkommen streng und exakt, und wir müssen daher erwarten, daß sie in dem Falle, den sie gemeinsam enthalten, übereinstimmen, nämlich in dem Falle $s = 5$, $v_1/v_2 = 0$, $m_1/m_2 = 0$, und man überzeugt sich leicht, daß dem so ist. Sie sind zwei spezielle Fälle einer allgemeinen Lösung, die, wie wir gesehen haben, nicht in geschlossener Form ausgedrückt werden kann.

423. Werden die Moleküle als punktförmige Kraftzentren angesehen, die sich mit der s -ten Potenz der Entfernung abstoßen, so erlauben die Methoden von Chapman und Enskog, wie bereits erläutert, die Werte von \mathfrak{D}_{12} durch sukzessive Annäherung bis zu beliebiger Genauigkeit zu berechnen.

Eine erste Näherung, zu der man gelangt, wenn man annimmt, daß die Komponenten der Geschwindigkeit u , v , w relativ zu der Geschwindigkeit der Massenbewegung gemäß dem Maxwell'schen

Gesetz verteilt seien, wurde von Langevin¹⁾ im Jahre 1905 angegeben; dieselbe Formel wurde unabhängig davon von Chapman²⁾ 1917 angegeben. Man findet, daß in erster Näherung der Wert von \mathfrak{D}_{12} gegeben ist durch

$$(856) \quad \mathfrak{D}_{12} = \frac{3 [\pi (m_1 + m_2)]^{1/2}}{8 (\nu_1 + \nu_2) [h m_1 m_2 K]^{s-1} + 1/2 I_1(s) \Gamma\left(3 - \frac{1}{s-1}\right)}$$

Wenn $s = 5$ ist, so ist dies exakt und führt zu der Maxwell'schen Formel (855) zurück. In anderen Fällen wird man den genauen Wert von \mathfrak{D}_{12} erhalten, indem man den obigen Näherungswert von \mathfrak{D}_{12} mit einem numerischen Faktor multipliziert.

Selbstdiffusion.

424. Chapman gibt die folgende Tabelle der Werte dieses Faktors an, die aus Berechnungen hervorgehen, die bis zur zweiten Näherung geführt wurden, und zwar für spezielle Werte von s in dem Falle, wo die beiden Moleküllarten genau gleich sind (Selbstdiffusion).

$s = 5$	$s = 9$	$s = 17$	$s = \infty$
Faktor = 1,000	1,004	1,008	1,015.

Man sieht, daß der multiplikative Faktor ständig mit s von 5 angefangen wächst und sein Maximum mit 1,015 erreicht, wenn $s = \infty$ ist (elastische Kugeln). In dem besonderen Falle der elastischen Kugeln gibt Chapman an, daß der Faktor in dritter Näherung den Wert 1,017 haben würde, und daß dies der Wert sei, gegen den weitere Näherungen mit einer Genauigkeit von 1 Prom. konvergieren. Mit dieser Annahme findet Chapman, daß der genaue Wert des Koeffizienten der Selbstdiffusion für elastische Kugeln gleich ist³⁾

$$(857) \quad \mathfrak{D} = \frac{0,1520}{4 \nu \sigma^2 (h m)^{1/2}},$$

$$(858) \quad = 1,200 \frac{\pi}{\rho}.$$

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. (8) 5, 245 (1905).

²⁾ Phil. Trans. 217 A, 166 (1917).

³⁾ l. c. S. 172.

Einer ursprünglich von Hilbert¹⁾ stammenden Methode folgend, die sich auf die Transformation der Boltzmannschen charakteristischen Gleichung (518) stützt, war Pidduck²⁾ schon früher zu der Formel (857) für \mathfrak{D} gelangt, wobei der einzige Unterschied darin besteht, daß die Zahl im Zähler auf drei Dezimalstellen genau berechnet mit 0,151 angegeben wird.

Diffusion in einem Gemisch.

425. Sowohl Chapman³⁾ als Enskog⁴⁾ haben gezeigt, wie man durch sukzessive Näherungen Formeln für den allgemeinen Wert von \mathfrak{D}_{12} in einem Gasgemisch erhalten kann. Chapman geht so vor, daß er den durch die Gleichung (856) gegebenen Wert als erste Näherung annimmt. Diesen Wert bezeichnet er mit $(\mathfrak{D}_{12})_0$ und bringt den allgemeinen Wert von \mathfrak{D}_{12} in die Form

$$(859) \quad \mathfrak{D}_{12} = \frac{(\mathfrak{D}_{12})_0}{1 - \varepsilon_0},$$

worin ε_0 eine kleine Größe ist, die durch sukzessive Annäherung auszuwerten ist. Wie wir bereits gesehen haben, ist der Wert von ε_0 gleich Null für Maxwell'sche Moleküle, die einander umgekehrt proportional zur fünften Potenz der Entfernung abstoßen. In anderen Fällen sind die Formeln, selbst wenn sie bloß bis zur zweiten Näherung getrieben werden, außerordentlich kompliziert, und der Leser, der sie im Detail studieren möchte, muß auf die Originalarbeiten verwiesen werden⁵⁾.

Das Hauptinteresse dieser allgemeinen Formeln liegt darin, inwieweit die Abhängigkeit von \mathfrak{D}_{12} vom Mischungsverhältnis von ihnen vorausgesagt wird. Wir haben bereits gesehen, daß die angenäherte Maxwell-Stephansche Theorie (§ 420) voraussagte, daß \mathfrak{D}_{12} von diesem Verhältnis unabhängig sein sollte, während die Theorie von Meyer eine starke Abhängigkeit erwarten läßt, wenn die Moleküle der beiden Gasarten sehr ungleiche Massen besitzen. Diese letztere Abhängigkeit wurde allerdings stark ab-

¹⁾ Math. Ann. **72**, 562 (1912).

²⁾ Proc. Lond. Math. Soc. **15**, 89 (1915).

³⁾ Phil Trans. **217 A**, 166 (1917).

⁴⁾ l. c. früher (siehe Fußnote zu S. 291).

⁵⁾ Chapman, l. c. Gleichungen (13,07), (13,28) u. ff.; Enskog, l. c. Gleichung (168) u. ff.

geschwächt, wenn wir die „Persistenz der Geschwindigkeiten“ in Rechnung zogen, sie blieb jedoch auch dann recht beträchtlich.

Für das Verhältnis der \mathfrak{D}_{12} in den zwei extremen Fällen $v_1/v_2 = 0$ und $v_1/v_2 = \infty$ gibt Enskog¹⁾ die (bis zur zweiten Näherung genaue) Formel für den Fall an, in dem die Moleküle als elastische Kugeln behandelt werden können:

$$\frac{\mathfrak{D}_{v_1=0}}{\mathfrak{D}_{v_2=0}} = \frac{1 + \frac{m_2^2}{12 m_2^2 + 16 m_1 m_2 + 30 m_1^2}}{1 + \frac{m_1^2}{12 m_1^2 + 16 m_1 m_2 + 30 m_2^2}}$$

Dies kann mit dem Werte m_2/m_1 verglichen werden, der aus der unkorrigierten Formel (835) von Meyer folgt und mit unserer Formel (§ 418), die man erhält, wenn man Meyers Formel in bezug auf die Persistenz der Geschwindigkeiten korrigiert. Um ein bestimmtes Beispiel herauszugreifen, findet man für $m_1/m_2 = 10$ folgende Werte:

Meyer	10,000
„ (korrigiert wegen der Persistenz)	1,324
Chapman-Enskog	1,072

Vergleich mit dem Experiment.

426. Es wird sich empfehlen, zuerst zu betrachten, welchen Einblick uns die Experimente in die Frage gewähren, wie stark der Koeffizient der Diffusion von dem Verhältnis abhängt, in dem die Gase gemischt sind. Eine Reihe von Experimenten²⁾, um diese Frage zu prüfen, sind in Halle angestellt worden; eine Übersicht darüber findet man in einer Arbeit von Lonius³⁾.

Versuche wurden angestellt an den Gaspaaren H_2-O_2 , H_2-N_2 und N_2-O_2 von Jackmann, an H_2-O_2 und H_2-CO_2 von Deutsch und an He-A von Schmidt und Lonius. Gemäß jeder der Theorien, die wir betrachtet haben, sollten wir die stärkste Veränderung von \mathfrak{D}_{12} mit v_1/v_2 erwarten, wenn das Massenverhältnis der Moleküle sich möglichst stark von Eins unterscheidet. Die

¹⁾ l. c. S. 103.

²⁾ R. Schmidt, Ann. d. Phys. **14**, 801 (1904); und die folgenden Inaug.-Dissertationen: R. Schmidt (1904), D. Jackmann (1906), R. Deutsch (1907) und Lonius (1909).

³⁾ Ann. d. Phys. **29**, 664 (1909). Siehe auch Chapman, Phil. Trans. **211 A**, S. 478.

folgende Tabelle ¹⁾ gibt die für \mathfrak{D}_{12} erhaltenen Werte mit verschiedenen Werten von ν_1/ν_2 für die zwei Paare von Gasen, für die die Ungleichheit der Massen am größten ist.

Paare von Gasen (1 bzw. 2)	ν_1/ν_2	\mathfrak{D}_{12} (beobachtet)	Beobachter	\mathfrak{D}_{12} (berechnet) (Chapman)
H ₂ —CO ₂	3	0,213 51	Deutsch	0,212
	1	0,217 74	"	0,222
	1/3	0,227 72	"	0,226
He—A	2,65	0,244 18	Lonius	0,248
	2,26	0,249 65	"	0,250
	1,66	0,250 40	Schmidt	0,251
	1	0,254 05	"	0,254
	0,477	0,256 26	Lonius	0,257
	0,311	0,263 12	"	0,259

In der letzten Spalte sind die Werte angegeben, die von Chapman aus seiner theoretischen Formel berechnet wurden. Bei diesen Berechnungen wurde ein absoluter Wert von \mathfrak{D}_{12} so angenommen, daß das Mittel aus den berechneten Werten von \mathfrak{D}_{12} für jedes Gaspaar gleich dem Mittel aus den beobachteten Werten war.

Man sieht, daß der Grad der Veränderung von \mathfrak{D}_{12} , der von der Formel von Chapman vorausgesagt wird, zumindest von derselben Größenordnung ist wie der wirklich beobachtete. Die Überlegenheit der Chapmanschen Formel über die anderen beiden bereits besprochenen zeigt sich in der folgenden Tabelle, die einen Vergleich zwischen den extremen Werten von \mathfrak{D}_{12} , die für He—A beobachtet wurden, und denen, die aus diesen verschiedenen Formeln folgen, zieht. (Alle Werte von \mathfrak{D}_{12} sind mit einem Faktor multipliziert, der so gewählt ist, daß er $\mathfrak{D}_{12} = 1$ macht, wenn $\nu_1 = \nu_2$.)

ν_1/ν_2	\mathfrak{D}_{12} (beobachtet)	\mathfrak{D}_{12} (berechnet)		
		(Chapman)	(Meyer, korrigiert)	(Meyer)
2,65	0,961	0,976	0,910	0,548
1,00	1,000	1,000	1,000	1,000
0,311	1,036	1,021	1,110	1,526

¹⁾ Lonius, l. c. S. 676.

Aus der vorstehenden Diskussion kann man entnehmen, daß die wirkliche Veränderung von \mathfrak{D}_{12} mit dem Mischungsverhältnis in jedem Falle sehr klein ist. Wir werden uns demnach in dem restlichen Teil des Kapitels damit begnügen, die Abhängigkeit von \mathfrak{D}_{12} von dem Verhältnis ν_1/ν_2 zu vernachlässigen.

Der Koeffizient der Selbstdiffusion.

427. Die Formel, die sich am einfachsten numerisch prüfen läßt, ist die für die Selbstdiffusion; der Koeffizient der Selbstdiffusion eines Gases ist jedoch eine Größe, die sich nicht direkt experimentell bestimmen läßt.

Ein von Lord Kelvin eingeschlagener bequemer Weg besteht darin, eine Gruppe von drei Gasen herzunehmen, für die die Koeffizienten \mathfrak{D}_{12} , \mathfrak{D}_{23} , \mathfrak{D}_{31} bekannt sind. Alle Größen in Formel (849) sind dann mit großer Genauigkeit bekannt, mit Ausnahme von S_{12} . Daher können wir aus den drei Werten von \mathfrak{D}_{12} , \mathfrak{D}_{23} , \mathfrak{D}_{31} , S_{12} , S_{23} , S_{31} berechnen, und so Werte für σ_1 , σ_2 , σ_3 ableiten. Anstatt diese Werte mit anderen Bestimmungen von σ_1 , σ_2 und σ_3 zu vergleichen, setzte Lord Kelvin sie in die Formel (852) ein und erhielt so die Koeffizienten der Selbstdiffusion der drei betrachteten Gase.

Lord Kelvin¹⁾ gibt die folgenden Werte der Koeffizienten der gegenseitigen Diffusion von vier Gasen an, die aus den experimentellen Bestimmungen von Loschmidt berechnet sind.

Gas	Paare von Gasen	\mathfrak{D}_{11}	Paare von Gasen	\mathfrak{D}_{22}
H ₂ —(1)	(1 2, 1 3, 2 3)	1,32	(1 2, 1 3, 2 3)	0,193
	(1 2, 1 4, 2 4)	1,35	(1 2, 1 4, 2 4)	0,190
	(1 3, 1 4, 3 4)	1,26	(2 3, 2 4, 3 4)	0,183
		Mittel 1,31		Mittel 0,189
O ₂ —(2)				
CO—(3)				
CO ₂ —(4)				
	Paare von Gasen	\mathfrak{D}_{33}	Paare von Gasen	\mathfrak{D}_{44}
	(1 2, 1 3, 2 3)	0,169	(1 2, 1 4, 2 4)	0,106
	(1 3, 1 4, 3 4)	0,175	(1 3, 1 4, 3 4)	0,111
	(2 3, 2 4, 3 4)	0,178	(2 3, 2 4, 3 4)	0,109
		Mittel 0,174		Mittel 0,109

¹⁾ Baltimore Lectures, S. 295.

Die Übereinstimmung der aus verschiedenen Gruppen zu je drei Gasen erhaltenen Werte untereinander bietet einen schlagenden Beweis für die Theorie, soweit sie sich nicht auf den numerischen Faktor bezieht, der die erhaltenen Werte für \mathfrak{D}_{11} , \mathfrak{D}_{22} usw. nicht beeinflusst.

428. Es bleibt nun noch der numerische Faktor zu prüfen. Die Berechnungen von Chapman, Enskog und Pidduck liefern übereinstimmend die (angenäherte) Beziehung

$$\mathfrak{D} = 1,200 \frac{\kappa}{\rho}$$

für elastische Kugeln, während die Maxwell'sche Theorie, die in Kapitel 8 entwickelt wurde, die (exakte) Beziehung

$$\mathfrak{D} = 1,504 \frac{\kappa}{\rho}$$

für Moleküle lieferte, die einander verkehrt proportional der fünften Potenz der Entfernung abstoßen.

In der folgenden Tabelle gibt die erste Spalte die für κ in der Tabelle aus Seite 367 angenommenen Werte an, die zweite Spalte enthält ρ , die dritte die aus den Loschmidtschen Experimenten berechneten Werte von \mathfrak{D} und die vierte die Werte von $\mathfrak{D} \rho / \kappa$.

Gas	κ (S. 367)	ρ	\mathfrak{D} (S. 408)	$\frac{\mathfrak{D} \rho}{\kappa}$
Wasserstoff	0,0000857	0,0000899	1,31	1,37
Sauerstoff	0,000192	0,001429	0,189	1,40
Kohlenmonoxyd . .	0,000163	0,001250	0,174	1,34
Kohlendioxyd . . .	0,000139	0,001977	0,109	1,50

Man sieht sofort, daß $\mathfrak{D} \rho / \kappa$ in jedem Falle einen Wert hat, der zwischen den zwei Werten 1,200 und 1,504 liegt, die von der Theorie für elastische Kugeln und Moleküle mit negativer fünfter Potenz vorausgesagt werden. Aber nicht nur dies, die Werte von $\mathfrak{D} \rho / \kappa$ bewegen sich zwischen diesen Grenzen in guter Übereinstimmung mit dem, was wir bereits in bezug auf die Kraft-

gesetze (μr^{-s}) wissen, die bei den verschiedenen Gasen im Werke sind, wie die folgenden Zahlen zeigen:

	Wert von s (Seite 361)	$\frac{\mathcal{D}Q}{\kappa}$
Theorie	∞	1,200
Wasserstoff	12	1,37
Kohlenmonoxyd	9,3	1,34
Sauerstoff	7,9	1,40
Kohlendioxyd	5,2	1,50
Theorie	5,0	1,504

Es ist einigermäßen bemerkenswert, daß die Werte von $\mathcal{D}Q/\kappa$ für Wasserstoff und Kohlenmonoxyd, in denen die Moleküle verhältnismäßig „hart“ sind (im Sinne des § 375), sich nahe an den Wert 1,34 anschließen, der von der verbesserten Theorie von Meyer (§ 416) geliefert wird, und ebenso von der Stephan-Maxwellschen Theorie (§ 421). Dies zeigt uns, daß für natürliche Moleküle die zwei einfacheren Theorien die betreffenden Vorgänge im allgemeinen mit ebenso großer Genauigkeit darstellen dürften wie die besser ausgearbeiteten Theorien von Chapman und Enskog, solange wir nichts von der genauen molekularen Struktur wissen, die man im letzteren Falle zugrunde legen muß.

Der Diffusionskoeffizient für elastische Kugeln.

429. In der ersten Hälfte der folgenden Tabelle sind die beobachteten Werte¹⁾ von \mathcal{D}_{12} für eine Anzahl von Gaspaaren enthalten, in denen die Moleküle verhältnismäßig hart sind, indem ihnen gemäß der Tabelle auf S. 361 Werte von s über 8 zukommen. Die Tabelle enthält auch die daraus aus der Formel (850) berechneten Werte von S_{12} (mit Benutzung der auf S. 154 gegebenen Werte von \bar{c}), und in der letzten Spalte die aus dem Viskositätskoeffizienten gemäß S. 367 berechneten Werte von S_{12} .

Die Übereinstimmung zwischen den beiden Gruppen von Werten von S_{12} ist so gut, wie man es billigerweise erwarten kann, was

¹⁾ Die benutzten Werte sind dem Smithsonian Tables (Ausgabe 1910) entnommen.

gleichzeitig eine Bestätigung der Formel (850) bedeutet. Wenn eine oder beide Arten der beteiligten Moleküle weicher sind, als die oben erwähnten, so ist die Übereinstimmung noch immer gut, jedoch weniger schlagend, als vorhin, wie man aus der zweiten Hälfte der Tabelle sieht.

Gase	\mathfrak{D}_{12} (beobachtet)	S_{12} (berechn. aus \mathfrak{D}_{12})	S_{12} (berechn. aus der Viskosität)
Wasserstoff—Luft	0,661	$3,23 \cdot 10^{-8}$	$3,23 \cdot 10^{-8}$
Wasserstoff—Sauerstoff	0,679	3,18	3,17
Sauerstoff—Luft	0,1775	3,69	3,68
Sauerstoff—Stickstoff	0,174	3,74	3,70
Kohlenmonoxyd—Wasserstoff	0,642	3,28	3,26
Kohlenmonoxyd—Sauerstoff	0,183	3,65	3,71
Kohlendioxyd—Wasserstoff	0,538	$3,56 \cdot 10^{-8}$	$3,67 \cdot 10^{-8}$
Kohlendioxyd—Luft	0,138	4,03	4,18
Kohlendioxyd—Kohlenmonoxyd	0,136	4,09	4,21
Stickoxydul—Wasserstoff	0,535	3,57	3,71
Stickoxydul—Kohlendioxyd	0,0983	4,53	4,66
Äthylen—Wasserstoff	0,486	3,75	4,14
Äthylen—Kohlenmonoxyd	0,101	4,99	4,68

Thermische Diffusion.

430. Die Maxwell'sche Behandlung der Diffusion für Moleküle, die einander verkehrt proportional der fünften Potenz der Entfernung abstoßen, gründete sich auf die allgemeine Transportgleichung (§ 333)

$$(860) \quad \frac{\partial}{\partial x}(v\bar{u}Q) - \bar{Q} \frac{\partial}{\partial x}(v\bar{u}) = \Delta Q,$$

die auf eine beliebige stationäre Bewegung parallel zur x -Achse anwendbar ist. Setzen wir $Q = u$ und nehmen das Gesetz der negativen fünften Potenz an, so wird aus dieser Gleichung

$$(861) \quad \frac{1}{2h m_1} \frac{\partial v_1}{\partial x} = v_1 v_2 m_2 \sqrt{\frac{K}{m_1 + m_2}} A_1 (u_{02} - u_{01}),$$

und ein Vergleich mit der allgemeinen Diffusionsgleichung gestattet uns, sofort den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen.

Der Erfolg dieser Methode beruhte auf der Annahme des Gesetzes der negativen fünften Potenz. Bei Gültigkeit dieses Gesetzes fanden wir, daß Δu zu $u_{02} - u_{01}$ proportional ist, und

daraus folgte sofort die Diffusionsgleichung. Bei einem anderen Gesetz ist Δu nicht proportional zu $u_{02} - u_{01}$; der Wert von ΔQ hängt von dem Geschwindigkeitsverteilungsgesetz ab, was auch immer für einen Wert wir Q geben, und die Diffusionsgleichung folgt nicht mehr, wenn wir $Q = u$ setzen.

Um die Diffusionsgleichung aus Gleichung (860) im allgemeinen Falle zu erhalten, ist es notwendig, anzunehmen, daß Q gleich ist u multipliziert mit einer Reihe von Potenzen von c . Man findet, daß die dabei herauskommende Gleichung¹⁾ vom gleichen allgemeinen Typus ist wie (861), mit dem wichtigen Unterschied, daß die linke Seite Glieder mit $\partial T/\partial x$ und $\partial p/\partial x$ außer dem Gliede mit $\partial v/\partial x$ enthält.

Variieren T und p nicht mit x , so verschwinden diese Zusatzglieder. Ihre Anwesenheit in der allgemeinen Gleichung zeigt jedoch, daß ein Diffusionsprozeß notwendigerweise in jedem Gase vor sich geht, in dem T und p von Punkt zu Punkt variieren, mit alleiniger Ausnahme des speziellen Falles, in dem einander die Moleküle genau mit der negativen fünften Potenz der Entfernung abstoßen. Diese Erscheinungen wurden zuerst auf Grund rein theoretischer Erwägungen von Chapman (1917) in seiner bereits erwähnten Arbeit vorausgesagt; kurz darauf wurden sie unabhängig davon von Enskog²⁾ vorausgesagt.

Die Erscheinung der „Druckdiffusion“ dürfte keine große physikalische Bedeutung haben. Die der „thermischen Diffusion“ ist von Wichtigkeit, da ihre Größe numerisch mit der gewöhnlichen Diffusion vergleichbar ist. Stellen wir uns vor, wir hätten eine Röhre oder einen Zylinder, der ursprünglich mit einer gleichförmigen Mischung zweier Gase gefüllt sei, derart, daß die beiden Enden stets auf verschiedenen Temperaturen gehalten seien. Als Resultat der thermischen Diffusion werden Ströme in der Röhre entstehen, indem die Moleküle des schwereren Gases dahin streben, in der Richtung der abnehmenden Temperatur zu diffundieren

¹⁾ Wegen der Einzelheiten siehe Chapman, Phil. Trans. **217** A, 124, 181 (1917). Die Überlegungen Chapmans in dieser Arbeit werden durch einen Rechenfehler entstellt, wie Enskog gezeigt hat (Ark. f. Mat. Astr. och Fysik **16** (1921), die numerischen Konsequenzen daraus sind jedoch nicht schwerwiegend. Bezüglich einer richtiggestellten Darstellung siehe Chapman und Hainsworth, Phil. Mag. **48**, 593 (1924).

²⁾ „Kinetische Theorie der Vorgänge in mäßig verdünnten Gasen“ (Inaug. Diss., Upsala 1917).

und umgekehrt. Es gibt eine Grenze, bis zu der die Ungleichmäßigkeit der Zusammensetzung des Gemisches auf diese Weise getrieben werden kann, denn die Ungleichmäßigkeit ruft gewöhnliche Diffusion hervor, die in der entgegengesetzten Richtung vor sich geht, und die dahin strebt, die Gleichförmigkeit der Zusammensetzung wiederherzustellen. Es wird sich also schließlich ein stationärer Zustand einstellen, in dem das Mischungsverhältnis des Gemisches entlang der Röhre variieren wird.

431. Diese vorausgesagte Änderung in dem Mischungsverhältnis wurde experimentell von F. W. Dootson¹⁾ entdeckt. In einem typischen Versuch wurde eine Röhre mit einer Kugel an jedem Ende mit einem Gemisch aus Wasserstoff und Kohlendioxyd in annähernd gleichen Teilen gefüllt. Die eine Kugel wurde dann durch vier Stunden auf einer konstanten Temperatur von 230° C, die andere durch eine Wasserkühlung auf 10° C gehalten. Am Schlusse der vier Stunden wurden Proben aus den zwei Kugeln abgenommen und analysiert mit dem folgenden Ergebnis:

Heiße Kugel (230° C) . . .	44,9 Proz. H ₂	55,1 Proz. CO ₂ ,
kalte Kugel (10° C) . . .	41,3 „ H ₂	58,7 „ CO ₂ .

Der hier nachgewiesene Effekt entspricht dem Vorzeichen und der Größenordnung nach dem von der Theorie Vorhergesagten. Was den wirklichen Betrag betrifft, so ist er etwas weniger als die Hälfte dessen, den man unter der Annahme berechnet, daß sich die Moleküle wie elastische Kugeln verhalten. Der theoretische Effekt für elastische Kugeln ist jedoch größer als der für irgend eine andere Type von Molekülen, und man wird sich erinnern, daß er für Moleküle, die einander nach dem Maxwell'schen Gesetz μr^{-5} abstoßen, gänzlich verschwindet. Daher war der durch das Experiment nachgewiesene Effekt ungefähr so groß, wie man es hätte erwarten sollen, und da spätere und genauere Versuche²⁾ sehr ähnliche Resultate geliefert haben, so kann man die Theorie als bestätigt ansehen.

Die Erscheinung des stationären Zustandes, die wir betrachtet haben, ist deshalb von Interesse, weil sie stark von dem Kraftgesetz zwischen den Molekülen abhängt. Es erscheint, möglich,

¹⁾ Phil. Mag. **33**, 248 (1917).

²⁾ Ibb's, Proc. Roy. Soc. **99 A**, 385 (1921) und **107 A**, 470 (1925); Elliott und Masson, Proc. Roy. Soc. **108 A**, 378 (1925).

daß sie später einmal zu wirksamen Methoden für die Untersuchung des molekularen Kraftfeldes führen könnte. Chapman hat auch vermutet, daß sie sich für die Trennung von Gasen mit gleichem Molekulargewicht¹⁾, z. B. C_2H_4 und N_2 , und ebenso möglicherweise für die Trennung von Isotopen²⁾ als brauchbar erweisen könnte.

14. Kapitel.

Die Größe der Moleküle nach der kinetischen Theorie.

Berechnung von Molekülradien aus den Erscheinungen der freien Weglänge.

432. In den letzten drei Kapiteln haben wir die Erscheinungen der freien Weglänge, nämlich Viskosität, Wärmeleitung und Diffusion, betrachtet, und haben für die drei entsprechenden Koeffizienten Formeln gefunden, die in jedem Falle die Größe σ enthielten, den Durchmesser der Moleküle des betrachteten Gases. Wir haben also drei Erscheinungen, aus denen der Moleküldurchmesser berechnet werden kann.

Die Werte von σ , die aus den Erscheinungen der Viskosität abgeleitet werden können, wurden bereits berechnet und in der Tabelle auf S. 367 zusammengestellt. Eine ähnliche Reihe von Werten kann aus den beobachteten Werten von ϑ , dem Koeffizienten der Wärmeleitung abgeleitet werden, gemäß S. 382. Um dies durchführen zu können, ist es notwendig, eine bestimmte Annahme betreffs des Transportes von innerer molekularer Energie zu machen; wir legen jene Annahme zugrunde, die bereits in § 403 auseinandergesetzt wurde. Schließlich ist es möglich, eine dritte Wertereihe aus den Diffusionskoeffizienten zu erhalten, die in der Tabelle auf S. 411 enthalten sind, obschon der Vorgang hier etwas komplizierter ist als in den zwei früheren Fällen. In diesen Tabellen sind dreizehn Beobachtungen enthalten, aus denen die acht vorkommenden Moleküldurchmesser zu bestimmen sind. Eine Lösung mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate wäre sehr mühsam und hätte geringen wirklichen Wert,

¹⁾ Phil. Mag. **34**, 146 (1917).

²⁾ Ebenda **38**, 182 (1919).

da offenbar einige der für \mathfrak{D}_{12} angegebenen Werte ein weit größeres Gewicht haben als andere. Es wurde daher der folgende einfache Vorgang durchgeführt.

Die Werte der Molekulardurchmesser der drei Gase Wasserstoff, Sauerstoff und Luft wurden bloß aus den drei ersten Eintragungen in der ersten Tabelle berechnet. Der Wert für Stickstoff kann dann aus der vierten Eintragung entnommen werden. Die zwei restlichen Eintragungen geben dann die zwei etwas voneinander abweichenden Werte 1,92 und 1,83 für den Radius des Kohlenmonoxydmoleküls, und ich habe angenommen, daß der wahre Wert das Mittel daraus sei, nämlich 1,87.

Die drei ersten Eintragungen in der zweiten Tabelle liefern dann für den Radius des CO_2 -Moleküls die Werte 2,20, 2,16, 2,22, und ich habe angenommen, daß der wahre Wert das Mittel daraus sei, nämlich 2,19. In gleicher Weise habe ich die Mittelwerte für die Radien der Moleküle von Stickoxydul und Äthylen genommen.

Werte von Molekülradien und mittleren freien Weglängen.

Gas	Werte von $\frac{1}{2} \sigma \times 10^8$, berechnet aus			Mittelwert von $\frac{1}{2} \sigma \times 10^8$	Mittlere freie Weglänge (cm)
	Viskos.	Wärmeleit.	Diff.		
Wasserstoff	1,36	1,36	1,36	1,36	11,25 · 10 ⁻⁶
Helium	1,09	1,10	—	1,10	17,2
Wasserdampf	2,29	—	—	2,29	4,0
Kohlenmonoxyd	1,90	1,91	1,87	1,89	5,8
Äthylen	2,78	2,78	2,75	2,77	2,7
Stickstoff	1,89	1,89	1,92	1,90	5,8
Luft	1,87	1,87	1,87	1,87	5,9
Stickoxyd	1,88	1,89	—	1,88	5,9
Sauerstoff	1,81	1,81	1,82	1,81	6,4
Argon	1,83	1,82	—	1,82	6,3
Kohlendioxyd	2,31	2,42	2,19	2,31	3,9
Stickoxydul	2,35	2,33	2,27	2,32	3,9
Methylchlorid	2,83	—	—	2,83	2,6
Äthylchlorid	3,09	—	—	3,09	2,2
Chlor	2,70	—	—	2,70	2,9
Benzol	3,75	—	—	3,75	1,5
Krypton	2,07	—	—	2,07	4,9
Xenon	2,44	—	—	2,44	3,5

Die drei Gruppen so erhaltener Werte sind in der obigen Tabelle zusammengestellt. Die Übereinstimmung der verschiedenen Spalten untereinander ist überraschend gut, wenn wir uns die Annahmen überlegen, die wir hineingebracht haben. Naturgemäß ist sie weniger gut für Gase mit weichen Molekülen als für solche mit harten. Die Eintragungen in der vierten Spalte geben das Mittel aus denen der vorhergehenden Spalten, und die Zahlen in der letzten Kolonne geben die mittleren freien Weglängen, die nach der Maxwellschen Formel (56) berechnet wurden.

Berechnung von $\frac{1}{2} \sigma$ aus Abweichungen vom Boyleschen Gesetz.

433. In jede dieser Erscheinungen kommt der Moleküldurchmesser infolge der freien Weglänge hinein. Im 6. Kapitel haben wir gefunden, daß der Moleküldurchmesser aus den beobachteten Abweichungen vom Boyleschen Gesetz abgeschätzt werden kann; der Durchmesser kommt hier infolge des von allen Molekülen in einem gegebenen Raume eingenommenen Gesamtvolumens hinein. Die beiden Reihen so gefundener Werte für $\frac{1}{2} \sigma$ lauten folgendermaßen:

Gas	$\frac{1}{2} \sigma$ aus dem Boyle'schen Gesetz	$\frac{1}{2} \sigma$ aus der freien Weg- länge
Wasserstoff	$1,27 \cdot 10^{-8}$	$1,36 \cdot 10^{-8}$
Helium	0,99	1,10
Stickstoff	1,78	1,90
Luft	1,66	1,87
Kohlendioxyd	1,71	2,31

Ogleich diese Zahlen leidlich gut übereinstimmen, muß die Übereinstimmung in gewisser Hinsicht als zufällig angesehen werden. Denn wie wir in § 378 gesehen haben, messen die beiden Reihen von Werten von σ nicht wirklich dieselbe Größe. Von den fünf Gasen in der Tabelle sind die zwei, welche die härtesten Moleküle haben, Wasserstoff und Helium, und für jedes von diesen können wir annehmen, daß ungefähr $s = 12$ ist (vgl. S. 361). Daher hat der Korrektionsfaktor, der, wie wir in § 378 gefunden haben, notwendig ist, für diese Gase den Wert $\sqrt[3]{\Gamma(8/11)}$ oder

1,079. Wir müssen die aus dem Boyleschen Gesetz für $\frac{1}{2}\sigma$ erhaltenen Werte durch diese Zahl dividieren und finden für die Größe

$$\frac{1}{2} \left[\frac{\mu}{RT(s-1)} \right]^{s-1}$$

die korrekten Werte 1,18 für Wasserstoff und 0,91 für Helium.

Die aus den Erscheinungen der freien Weglänge erhaltenen Werte von $\frac{1}{2}\sigma$ beanspruchen, diese Größe direkt zu messen, wir sehen jedoch jetzt, daß die erhaltenen Werte von den soeben gefundenen um etwa 13 Proz. für Wasserstoff und etwa 22 Proz. für Helium abweichen. Für die weicheren Moleküle, wie das von Kohlendioxyd, ist die Übereinstimmung naturgemäß sehr viel schlechter. Wir fanden für das CO_2 -Molekül einen Korrektionsfaktor 1,5363 [vgl. Gleichung (776)], so daß die Eintragung 1,71 für $\frac{1}{2}\sigma$ auf 1,10 vermindert werden sollte. Wie wir jedoch bereits in § 377 erwähnt haben, gibt es noch andere Korrekturen, die gemacht werden müssen, bevor wir es unternehmen können, die beiden Werte von $\frac{1}{2}\sigma$ zu vergleichen.

Als allgemeines Resultat jedoch kommt ganz klar heraus, daß die aus dem Boyleschen Gesetz erhaltenen Werte durchweg kleiner sind als jene, die man aus den Erscheinungen der freien Weglänge erhält. Man kann davon eine einfache geometrische Erklärung geben. Bei der Messung der Abweichungen vom Boyleschen Gesetz messen wir sozusagen das Volumen eines Moleküls, während wir bei der Messung der freien Weglänge in einem Gase den Querschnitt desselben Moleküls messen. Die erhaltenen Zahlen lassen darauf schließen, daß der mittlere Radius des Moleküls als fester Körper betrachtet im Mittel kleiner ist als der mittlere Radius derjenigen Zylinder, die seine verschiedenen Querschnitte umschreiben. Dies muß jedoch aus geometrischen Gründen notwendig für jede Gestalt des Moleküls, mit Ausnahme der Kugelgestalt, der Fall sein.

Um dies zu illustrieren, nehmen wir an, daß die Moleküle eines Gases wie geldstückförmige Scheiben vom Radius a und geringer Dicke h gebaut wären und daher das Gesamtvolumen $\pi a^2 h$ hätten. Bis auf eine Korrektion, die durch die Tatsache gefordert wird, daß diese Moleküle sich bei Zusammenstößen nicht wie elastische Kugeln verhalten würden, würden die Abweichungen vom Boyleschen Gesetz zu einem solchen Wert von σ führen, daß

$\frac{1}{6} \pi \sigma^3 = \pi a^2 h$, oder $\sigma = (6 a^2 h)^{1/3}$ wäre, während Messungen der freien Weglänge zu dem Werte $\sigma = a$ führen würden. Wenn h klein ist, wird der Wert von $(6 a^2 h)^{1/3}$ offenbar sehr viel kleiner als a sein.

Der Unterschied zwischen den beiden Reihen von Werten, die wir für $\frac{1}{2} \sigma$ gefunden haben, kann demnach dahin gedeutet werden, daß er anzeigt, daß die Moleküle nicht wirklich kugelförmig sind. Der vergleichsweise enge Anschluß der zwei Reihen von Werten für Wasserstoff und Helium läßt jedoch vermuten, daß für diese Gase die Annahme kugelförmiger Moleküle eine leidlich gute Annäherung an die Wirklichkeit darstellt. Für die weicheren Moleküle, wie Kohlendioxyd ist es vielleicht am sichersten, in Betracht der bereits in § 378 erläuterten Schwierigkeiten nicht zu versuchen, irgendwelche Schlüsse zu ziehen. Es erübrigt sich zu sagen, daß das, womit wir uns bei diesen Berechnungen von $\frac{1}{2} \sigma$ beschäftigen, die Ausdehnung des das Molekül umgebenden Kraftfeldes ist, und nicht die Größe der materiellen Struktur, aus der dieses Kraftfeld entspringt. Wir werden in § 437 sehen, wie diese letztere Struktur gemessen werden kann.

434. Einige Forscher vermeiden die aus der „Weichheit“ der Moleküle entspringenden Schwierigkeiten, indem sie annehmen, daß die Sutherlandsche Formel (§ 381) gelte, und die aus dem Boyleschen Gesetz abgeleiteten Werte von σ mit den Werten des Durchmessers σ_∞ des harten Kernes vergleichen. So hat z. B. Eucken¹⁾ in einer sehr interessanten Arbeit unter anderem den folgenden Vergleich zwischen Moleküldurchmessern, berechnet aus Abweichungen vom Boyleschen Gesetz und aus der freien Weglänge, gezogen:

Gas	$\frac{1}{2} \sigma$ aus dem Boyle'schen Gesetz	$\frac{1}{2} \sigma$ aus der freien Weglänge
Stickstoff	1,540 . 10 ⁻⁸	1,527 . 10 ⁻⁸
Sauerstoff	1,447	1,467
Argon	1,427	1,417
Kohlendioxyd	1,602	1,601

¹⁾ Phys. Zeitschr. **14**, 331 (1913). Eucken berechnet auch noch Werte für drei andere Gase — Helium, Wasserstoff und Benzol —, die Werte stimmen jedoch keineswegs so gut überein, wie die hier angegebenen. Der Autor stellt fest, daß das Material für die Berechnung von $\frac{1}{2} \sigma$ aus dem Boyle'schen Gesetz im Falle der Gase Helium und Wasserstoff ungewiß ist. Siehe auch Chapman, Phil. Trans. **271 A**, 481.

Es muß bemerkt werden, daß Eucken Werte der van der Waalsschen Konstanten b benutzt, die aus den kritischen Daten abgeleitet sind und die daher sehr stark von den wahren Beobachtungswerten abweichen können (vgl. § 190). Aus diesem Grunde weichen Euckens Werte von $\frac{1}{2}\sigma$, die aus dem Boyleschen Gesetz abgeleitet sind, sehr beträchtlich von den auf Seite 415 angegebenen ab, und es scheint wenig damit gewonnen zu sein, wenn man $\frac{1}{2}\sigma$, berechnet aus der kritischen Temperatur, mit $\frac{1}{2}\sigma_\infty$ vergleicht, das sich auf die Temperatur $T = \infty$ bezieht.

Berechnung von $\frac{1}{2}\sigma$ aus den Dichten im festen und flüssigen Zustand.

435. Eine weitere Abschätzung des Molekülradius kann man durch eine Betrachtung der maximalen Dichte der Substanz im flüssigen und im festen Zustand gewinnen. Diese Methode gestattet jedoch bloß eine obere Grenze für den Molekülradius zu berechnen.

So hat z. B. Dewar¹⁾ die Dichte des festen Wasserstoffs bei 13,2° absolut zu 0,0763 bestimmt. Die Masse eines Kubikzentimeters festen Wasserstoffs ist demnach gleich 0,0763 g, während, wie wir wissen, die Masse eines Moleküls (vgl. § 8) gleich $3,32 \cdot 10^{-24}$ g beträgt. Die Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter ist daher $2,30 \cdot 10^{22}$. Werden die Moleküle des Wasserstoffs als harte Kugeln vom Durchmesser σ angesehen, so würden diese Moleküle, wenn sie so nahe wie möglich aneinander gepackt wären, ein Volumen

$$2,30 \cdot 10^{22} \times \frac{\sigma^3}{\sqrt{2}}$$

einnehmen.

Dieses Volumen ist sicherlich kleiner als ein Kubikzentimeter oder, was auf dasselbe hinauskommt, der Wert des Molekularradius von Wasserstoff ist sicherlich kleiner als der Wert von $\frac{1}{2}\sigma$, das den obigen Ausdruck gleich einem Kubikzentimeter macht. Dieser Wert ist

$$\frac{1}{2}\sigma = 1,97 \cdot 10^{-8}.$$

Auf diese Weise erhalten wir eine obere Grenze für den Wert von $\frac{1}{2}\sigma$ für Wasserstoff. Die analogen Grenzen für andere Gase kann man auf dieselbe Weise erhalten, und wir gelangen zu der folgenden Tabelle:

¹⁾ Proc. Roy. Soc. **73**, 251 (1904).

Substanz	Temp. (° C)	Dichte	Obere Grenze für $\frac{1}{2} \sigma$	Wert von $\frac{1}{2} \sigma$ (S. 415)
Wasserstoff [fest] ¹⁾	- 259,9	0,0763	1,97 · 10 ⁻⁸	1,36 · 10 ⁻⁸
Helium [flüssig] ²⁾	- 271,6	0,1456	2,00	1,10
Wasser	4,0	1,0000	1,73	2,29
Kohlenmonoxyd ³⁾	- 205,0	0,08558	2,12	1,89
Äthylen ⁴⁾	- 21	0,414	2,68	2,77
Stickstoff [fest] ¹⁾	- 252,5	1,0265	1,99	1,90
Sauerstoff [fest] ¹⁾	- 252,5	1,4256	1,86	1,81
Argon [flüssig] ³⁾	- 189	1,423	2,02	1,82
Kohlendioxyd [fest] ⁵⁾	- 79	1,53	2,03	2,31
Stickoxydul ⁴⁾	- 20,6	1,003	2,32	2,32
Methylchlorid ⁶⁾	- 20	0,983	2,46	2,83
Äthylchlorid ⁷⁾	0	0,925	2,65	3,09
Chlor ⁸⁾	- 80	1,6602	2,31	2,70
Benzol ⁹⁾	0	0,899	2,94	3,75
Krypton ¹⁰⁾	- 169	2,15	2,23	2,07
Xenon ¹⁰⁾	- 140	3,52	2,25	2,44

Beachten wir, daß die Annahmen, mit denen wir arbeiteten, im allgemeinen roh sind, so können wir die verhältnismäßig gute Übereinstimmung zwischen diesen beiden Zahlenreihen nicht anders als befriedigend nennen. Dadurch, daß wir alle Moleküle als kugelig ansehen, ohne auf ihre wahre Gestalt Rücksicht zu nehmen, nehmen wir das Risiko eines Fehlers in $\frac{1}{2} \sigma$ auf uns, der mit dem Werte dieser Größe selbst vergleichbar ist. Daß also Abweichungen von dieser Größenordnung in den zwei Zahlenreihen vorkommen, kann nicht wundernehmen. Gleichzeitig verlangt der Umstand, daß einige der in der letzten Spalte angegebenen Werte von $\frac{1}{2} \sigma$ größer sind als ihre obere Grenzen, eine Erklärung.

436. Wüßte man, daß die Moleküle harte Kugeln sind, dann wäre der eben erwähnte Umstand völlig unverständlich. Gestatten

¹⁾ Dewar, Proc. Roy. Soc. **73**, 251 (1904).

²⁾ Kamerlingh Onnes (1911).

³⁾ Baly und Donnan (1902).

⁴⁾ Cailletet und Mathias, Journ. de Phys. (2) **5**, 555 (1886).

⁵⁾ Behn (1900).

⁶⁾ Vincent und Delachanal, Compt. Rend. **87**, 987 (1878).

⁷⁾ Darling, Ann. Chem. **160**, 214 (1871) und Recueil de Constantes Physiques.

⁸⁾ Knietsch, Ann. Chem. **259**, 100 (1890).

⁹⁾ Recueil de Constantes Physiques, S. 146.

¹⁰⁾ Ramsey und Travers (1900).

wir jedoch Abweichungen von der vollkommenen Härte, dann ist die Schwierigkeit mit Eins beseitigt. Denn die obere Grenze ist offenbar eine obere Grenze für den harten Kern des Moleküls, und darf daher nicht mit dem Wert von $\frac{1}{2} \sigma$ bei 0°C . verglichen werden, der beträchtlich größer ist als der des harten Kerns.

Nehmen wir an, daß die Beziehung zwischen dem Radius des harten Kerns ($\frac{1}{2} \sigma_\infty$) und dem effektiven Radius des Moleküls der Sutherlandschen Formel (§ 381) entspricht, so ist es leicht, Werte von $\frac{1}{2} \sigma_\infty$ aus den beobachteten Werten von $\frac{1}{2} \sigma$ bei 0°C abzuleiten. Eine Reihe solcher Werte ist in der folgenden Tabelle enthalten, zum Vergleich zusammen mit den Werten der oberen Grenze, die wir nun als obere Grenze für $\frac{1}{2} \sigma_\infty$ ansehen.

	Angenommener Wert für C	Wert von $\frac{1}{2} \sigma_\infty$ (ber.)	Obere Grenze für $\frac{1}{2} \sigma_\infty$
Wasserstoff	76	$1,21 \cdot 10^{-8}$	$1,97 \cdot 10^{-8}$
Helium	79	0,97	2,00
Kohlenmonoxyd	100	1,63	2,12
Äthylen	249	2,01	2,68
Stickstoff	112	1,60	1,99
Sauerstoff	132	1,48	1,86
Argon	169	1,43	2,02
Kohlendioxyd	240	1,68	2,03
Stickoxydul	260	1,66	2,32
Methylehlorid	454	1,74	2,46
Chlor	199	2,06	2,31
Krypton	142	1,68	2,23
Xenon	252	1,78	2,25

Man bemerkt, daß jetzt die obere Grenze in jedem Falle oberhalb des Wertes von $\frac{1}{2} \sigma_\infty$ ist.

Berechnung von $\frac{1}{2} \sigma$ aus der Dielektrizitätskonstante.

437. Schließlich müssen wir einer interessanten Bestimmung der Größe der Moleküle Erwähnung tun, die überhaupt nicht von der kinetischen Theorie abhängt. Betrachtet man die Moleküle als Kugeln, die vollkommene Leiter der Elektrizität sind¹⁾, dann

¹⁾ Mosottis Hypothese. Siehe Maxwell, Elektr. und Magn. oder Jeans, Elect. and Mag. (5. Aufl.), S. 130.

zeigt sich, daß die Dielektrizitätskonstante eines Gases K , das N Moleküle pro Kubikzentimeter enthält, gegeben ist durch

$$K - 1 = \frac{1}{2} \pi N \sigma^3.$$

Schreiben wir N den Wert $2,705 \cdot 10^{19}$ zu, so ist es möglich, σ direkt zu bestimmen, wenn K bekannt ist. Ist K nicht durch ein direktes Experiment bekannt, so können wir die Maxwell'sche Relation $K = \mu^2$ annehmen, wo μ der Brechungsindex für Licht ist, bezogen auf das Vakuum. Für ein Gas ist K sehr nahe gleich Eins, so daß die Beziehung die Gestalt $K = 2\mu - 1$ annimmt. In der folgenden Tabelle sind einige Werte von K auf diese Weise berechnet.

Wir bemerken, daß der auf diese Weise erhaltene Wert von $\frac{1}{2}\sigma$ der Radius der elektrischen Struktur des Atoms ist, von der wir der Einfachheit halber annehmen, daß sie kugelförmig sei. Die erhaltenen Werte für $\frac{1}{2}\sigma$ können demnach als untere Grenz-

Gas	K/K_0 (beob.)	Methode ¹⁾	Untere Grenze für $\frac{1}{2}\sigma_\infty$	$\frac{1}{2}\sigma_\infty$ (S. 421)
Wasserstoff	1,000 264	E	$0,92 \cdot 10^{-8}$	$1,21 \cdot 10^{-8}$
Helium	1,000 0724	O	0,60	0,97
Kohlenmonoxyd	1,000 692	E	1,27	1,63
Äthylen	1,001 385	E	1,61	2,01
Stickstoff	1,000 594	O	1,21	1,60
Luft	1,000 588	E	1,20	1,57
Sauerstoff	1,000 543	O	1,18	1,48
Argon	1,000 568	O	1,19	1,43
Kohlendioxyd	1,000 965	E	1,41	1,68
Stickoxydul	1,001 082	E	1,47	1,66
Methylchlorid	1,001 732	O	1,72	1,74
Äthylehlorid	1,002 346	O	1,90	—
Chlor	1,001 536	O	1,65	2,06
Benzol	1,003 382	O	2,15	—
Krypton	1,000 850	O	1,36	1,68
Xenon	1,001 378	O	1,60	1,78

¹⁾ Methoden: E = elektrische Methode durch direkte Messung von K . Die angegebenen Werte sind in jedem Falle die Mittel aus zwei Bestimmungen: Boltzmann, Wiener Sitzungsber. 69, 795 und Klemenčič, ebenda 91, 712. O = optische Methode, der Wert von K berechnet aus dem beobachteten Brechungsindex. Die Werte von μ sind entnommen Cuthbertson und Metcalfe, Phil. Trans. 207A, 135 (1907), Travers, Study of Gases, S. 296, und dem Recueil de Constantes Physiques.

werte für die Größe $\frac{1}{2}\sigma_\infty$ angesehen werden, die wir bereits betrachtet haben. Die für diese untere Grenze erhaltenen Werte sind in der obigen Tabelle angegeben, zum Vergleich zusammen mit den Werten von $\frac{1}{2}\sigma_\infty$, die wir auf S. 421 erhielten.

Man findet befriedigenderweise, daß diese Werte von $\frac{1}{2}\sigma_\infty$ in jedem Falle zwischen der eben erhaltenen oberen Grenze und der auf S. 420 erhaltenen unteren Grenze liegen. Die Grenzen sind in manchen Fällen recht weit; wie z. B. im Falle des Heliums, wir müssen uns jedoch erinnern, daß wir zu diesen Grenzen durch die Annahme gelangt sind, daß das Heliumatom kugelförmig sei, während es wahrscheinlich aus drei in einer Ebene liegenden elektrischen Ladungen besteht. Die weitesten Grenzen treten bei den Gasen mit dem kleinsten Molekulargewicht ein, abgesehen von einer Tendenz für einatomige Gase, weitere Grenzen zu besitzen als andere. Dies ersieht man aus der folgenden Tabelle, die das Verhältnis der Grenzen für die verschiedenen Gase gibt:

Gas	He	Ar	Kr	Xe	
Verhältnis . .	3,3	1,7	1,6	1,5	
Gas	H ₂	CO, C ₂ H ₄ , N ₂	O ₂	N ₂ O	CO ₂ · CH ₂ Cl, C ₂ H ₆ Cl ₂ , C ₆ H ₆
Verhältnis . .	2,1	1,7	1,6		1,4

Berechnung von $\frac{1}{2}\sigma$ aus der Kristallstruktur.

438. Schließlich ist es möglich, die Entfernungen der Mittelpunkte der Atome voneinander in Kristallstrukturen mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Aus derartigen Messungen hat W. L. Bragg ¹⁾ die folgenden Atomradien der gebräuchlichen in Gasform vorkommenden Elemente bestimmt:

Kohlenstoff . .	$\frac{1}{2}\sigma = 0,77 \cdot 10^{-8}$ cm
Sauerstoff . .	$\frac{1}{2}\sigma = 0,65 \cdot 10^{-8}$ cm
Stickstoff . . .	$\frac{1}{2}\sigma = 0,65 \cdot 10^{-8}$ cm
Chlor	$\frac{1}{2}\sigma = 1,05 \cdot 10^{-8}$ cm

Die Radien der Atome der Edelgase können auf diese Weise nicht bestimmt werden, aus einer Betrachtung über ihre Stellung im periodischen System der Elemente jedoch leitet Bragg die folgenden Radien ab:

Neon	$\frac{1}{2}\sigma = 0,65 \cdot 10^{-8}$ cm
Argon	$\frac{1}{2}\sigma = 1,02 \cdot 10^{-8}$ cm
Krypton	$\frac{1}{2}\sigma = 1,17 \cdot 10^{-8}$ cm
Xenon	$\frac{1}{2}\sigma = 1,35 \cdot 10^{-8}$ cm

¹⁾ Phil. Mag. **40**, 169 (1920).

Diese Radien sind beträchtlich kleiner als die aus den Erscheinungen der freien Weglänge berechneten, woraus hervorgeht, daß die Atome in festen Kristallen dichter gepackt sind, als bei Zusammenstoßen in Gasen.

15. Kapitel.

Aerostatik und Planetenatmosphären.

439. In dem vorliegenden Kapitel werden wir die Prinzipien und Resultate der kinetischen Theorie zu einer Diskussion von Problemen anwenden, die mit der Atmosphäre verknüpft sind, und zwar sowohl unseres als auch anderer Planeten. Die Fragen, mit denen wir uns beschäftigen, bestehen in verschiedenen Problemen der Aerostatik und einer Untersuchung über die Zerstreuung der Planetenatmosphären.

Aerostatik.

Atmosphäre in isothermem (konduktivem) Gleichgewicht.

440. Eine Atmosphäre ist im wesentlichen eine Mischung aus Gasen verschiedener Art unter dem Einfluß eines konstanten Kraftfeldes, nämlich dem der Schwere. Das Potential dieses Kraftfeldes in einer Höhe z über der Oberfläche des Planeten möge gleich gz angenommen werden.

Für die Dichten der verschiedenen Arten von Gasen in einer Höhe z haben wir nun nach § 113 die Gleichungen

$$(862) \quad \rho = \rho_0 e^{-2hmgz},$$

$$(863) \quad \rho' = \rho'_0 e^{-2hm'gz}.$$

Diese Gleichungen geben die Dichten der Bestandteile der Atmosphäre in verschiedenen Höhen, wobei ρ_0, ρ'_0 offenbar die Dichten an der Oberfläche des Planeten sind. Wir vernachlässigen Änderungen in dem Werte von g und ebenso die Rotation des Planeten.

Diese Gleichungen sind unabhängig in dem Sinne, daß eine jede einen und nur einen der verschiedenen Bestandteile der Atmosphäre enthält. Die Gleichungen bilden daher den mathematischen Ausdruck für das von Dalton für eine in isothermem Gleichgewicht befindliche Atmosphäre formulierte Gesetz:

Eine im Gleichgewicht befindliche Atmosphäre kann als Aggregat einer Anzahl von Atmosphären, und zwar einer für einen jeden Gasbestandteil angesehen werden, wobei das Gesetz für die Dichte in jeder Atmosphäre genau so lautet, wie wenn sie allein anwesend wäre.

Betrachten wir der Einfachheit halber zwei Bestandteile allein, so sehen wir, daß das Verhältnis, in dem sie gemischt sind, in irgend einer Höhe z gleich ist

$$(864) \quad \frac{Q}{Q'} = \frac{Q_0}{Q'_0} e^{-2hg z(m-m')} = \frac{Q_0}{Q'_0} e^{-\frac{gz}{T} \frac{m-m'}{R}},$$

und numerische Werte kann man erhalten, indem man die Werte von R/m , R/m' aus der Tabelle auf S. 154 einsetzt.

Sind z. B. zwei Gasarten, der Sauerstoff und der Stickstoff, in der Erdatmosphäre, so finden wir, daß der Exponent in der Potenz ungefähr gleich 0,01 in einer Höhe von fünf Kilometern wird. Es würde also unter den gemachten Voraussetzungen das Mischungsverhältnis von Sauerstoff und Stickstoff sich in dem geringen Betrage von etwa 1 Proz. für je fünf Kilometer Höhe verändern.

Atmosphäre in adiabatischem (konvektivem) Gleichgewicht.

441. Die atmosphärische Verteilung, die wir eben untersucht haben, eine Verteilung, bei der die Temperatur durchaus konstant ist, während die Dichte jedes Gasbestandteiles exponentiell mit der Höhe über der Erdoberfläche abfällt, ist dasjenige Gesetz, das sich unzweifelhaft einstellen würde, wenn die Erdatmosphäre eine genügend lange Zeit hindurch in Ruhe bleiben würde.

Unter den wirklichen Bedingungen jedoch wird die Erdatmosphäre unaufhörlich durch Strömungen und Stürme bewegt, so daß eine kontinuierliche mechanische Übertragung von Luft von einem Teil der Atmosphäre zum anderen stattfindet. Aus diesem Umstand im Verein mit der Tatsache, daß die Wärmeleitung in Gasen sehr gering ist, folgt, daß die Atmosphäre niemals imstande ist, die Gleichgewichtsverteilung anzunehmen, die soeben besprochen wurde. So wie sich die Dichte eines Elements bei seiner erzwungenen Bewegung von einer Schicht der Atmosphäre zur anderen verändert, so sucht sich die Temperatur ebenfalls zu verändern; ehe sich jedoch die Temperatur durch Leitung

der Temperatur ihrer neuen Umgebung angeglichen hat, befindet sich das Element schon wieder an einer anderen Stelle. Daher kommt es, daß der Faktor, der die Verteilung der Atmosphäre bestimmt, nicht notwendigerweise die Ausglei- chung der Temperatur zu einem permanenten Zustand ist, sondern die Bedingung, daß ein Element des Gases bei seiner Bewegung von Ort zu Ort den verlangten Druck und das verlangte Volumen in seiner neuen Lage annehmen soll, ohne daß ein Verlust oder Gewinn an Wärmemenge durch Wärmeleitung stattfindet. Das Gesetz, das Druck und Volumen in der Atmosphäre verknüpft, muß demnach das in § 242 gefundene adiabatische Gesetz sein.

442. Die allgemeine Gleichung des Gleichgewichts der Atmosphäre lautet

$$(865) \quad \frac{\partial p}{\partial z} = -g \varrho,$$

und wenn wir gemäß dem adiabatischen Gesetz schreiben

$$(866) \quad p = k \varrho^\gamma,$$

so erhalten wir

$$(867) \quad k \gamma \varrho^{\gamma-1} \frac{\partial \varrho}{\partial z} = -g \varrho.$$

Das Integral dieser Gleichung lautet

$$(868) \quad \frac{k \gamma}{\gamma - 1} (\varrho_0^{\gamma-1} - \varrho^{\gamma-1}) = g z,$$

worin ϱ_0 die Dichte für $z = 0$ ist. Das ist das Gesetz, nach dem die Dichte mit der Höhe abfällt. Da nach der Gleichung (866) T proportional $\varrho^{\gamma-1}$ ist, folgt, daß Gleichung (868) in der Form

$$(869) \quad \frac{T_0 - T}{z} = \text{const}$$

ausgedrückt werden kann, worin T_0 die Temperatur in $z = 0$ ist. Es nimmt also die Temperatur ab, wenn wir uns in der Atmosphäre nach aufwärts bewegen, wobei der Betrag der Abnahme proportional zur Höhe ist.

Da sowohl der Prozeß der Diffusion, als auch der der Wärmeleitung in Gasen sehr langsam erfolgt, so folgt, daß die Gasbestandteile einer Atmosphäre in konvektivem Gleichgewicht annähernd im gleichen Verhältnis in allen Höhen auftreten sollten. Dies ist, wie man experimentell gefunden hat, für die Erdatmo-

sphäre richtig. Frankland¹⁾ hat gefunden, daß das Verhältnis von Stickstoff und Sauerstoff in unserer Atmosphäre für alle Höhen bis zu 14 000 Fuß gleich ist. Wie wir bereits bemerkt haben, würde eine Änderung von etwa 1 Proz. in dieser Höhe in einer Atmosphäre in konduktivem Gleichgewicht vorhanden sein.

Setzen wir in Gleichung (868) $q = 0$, so erhalten wir

$$(870) \quad z = \frac{k \gamma \varrho_0^{\gamma-1}}{g(\gamma-1)},$$

woraus wir entnehmen, daß es eine obere Grenze für die Höhe einer Atmosphäre in konvektivem Gleichgewicht gibt. Da nach Gleichung (866) $p = k \varrho^\gamma$, so kann diese Grenzhöhe in der Form

$$(871) \quad \frac{p_0 \gamma}{g \varrho_0 (\gamma - 1)}$$

geschrieben werden, wo p_0 , ϱ_0 der Druck und die Dichte an der Erdoberfläche sind. Setzen wir numerische Werte ein, so finden wir, daß diese Höhe ungefähr 29 km beträgt.

Wenn wir daher annehmen, daß unsere Atmosphäre sich in durchweg konvektivem Gleichgewicht befindet, so müßten wir sie als eine Gasschicht von durchweg gleichmäßiger Zusammensetzung betrachten, die eine Höhe von etwa 29 km hat, und wo die Temperatur gleichmäßig abnimmt, wenn man in die Höhe steigt.

Setzen wir numerische Werte ein, so finden wir für die Konstante auf der rechten Seite der Gleichung (869) einen Wert von ungefähr 10° C pro Kilometer. In der Praxis jedoch ist das Problem von äußerster Kompliziertheit, was zum Teil auf die Unregelmäßigkeiten auf der Erdoberfläche zurückzuführen ist, die es verhindern, daß die Flächen konstanter Temperatur streng kugelig sind. Man findet, daß diese theoretische Abschätzung des Temperaturgradienten nur ungefähr durch die Beobachtung bestätigt wird, indem der beobachtete Wert eher etwa 5° C pro Kilometer beträgt²⁾.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. 13, 22.

²⁾ Siehe Dines, Phil. Trans. 211 A, 253 (1912), oder Gold, Proc. Roy. Soc. 82 A, 43 (1909). Das Comité météorologique international hat den Betrag von 1° auf 200 m für Reduktionen von Temperaturbeobachtungen auf das Meeresniveau angenommen.

Die äußere Atmosphäre.

Die äußere Atmosphäre in konduktivem Gleichgewicht.

443. Wenn wir im einzelnen den molekularen Mechanismus untersuchen, durch den sich das adiabatische Gesetz in einer Atmosphäre behauptet, so finden wir, daß es eine Grenze geben muß, außerhalb derer ein adiabatisches Gleichgewicht unmöglich ist. Denn an der freien Oberfläche, die aus der Annahme, daß das adiabatische Gesetz überall gelte, sich vorhersagen läßt, würde die Dichte gleich Null, und daher die freie Weglänge unendlich groß sein. Daher würde es Moleküle geben, die an diese Oberfläche aus Schichten im Innern des Gases gelangen, und zwar mit endlichen Geschwindigkeiten und unendlich kleinen Stoßwahrscheinlichkeiten. Die Mehrzahl dieser Moleküle würde in der Tat aus der von der einfacheren Theorie verlangten freien Oberfläche austreten, in einer ähnlichen Weise, wie Moleküle aus der freien Oberfläche einer Flüssigkeit entweichen und einen Dampf bilden.

Diese Moleküle würden eine Atmosphäre bilden, die wir als „äußere“ Atmosphäre bezeichnen können. In dieser Atmosphäre ist die Dichte sehr klein, so daß Zusammenstöße selten sind, und die Mehrzahl der Moleküle wird einfach unter dem Einfluß der Erdschwere, unbeeinflusst von Zusammenstößen, Bahnen beschreiben und schließlich wiederum in die „innere“ oder adiabatische Atmosphäre zurückfallen. Dies ist auf jeden Fall richtig für jene Moleküle, die mit solchen Geschwindigkeiten ihre Bewegung beginnen, daß sie elliptische Bahnen unter der Wirkung der Erdschwere beschreiben. Andere, die mit größeren Geschwindigkeiten beginnen, werden parabolische oder hyperbolische Bahnen beschreiben, und diese kann man für die Erdatmosphäre als vollständig verloren ansehen. Wir werden auf die Betrachtung dieser Verluste später zurückkommen.

444. Eine kurze Berechnung wird uns zeigen, daß wir erwarten müssen, daß die isotherme Schicht, die durch diese Betrachtungen vorausgesagt wird, bloß einige wenige Meter von jener Stelle entfernt beginnen sollte, wo sonst die äußere Grenze der Atmosphäre hätte sein sollen, und solange wir bloß den molekularen Mechanismus der Atmosphäre betrachten, scheint

kein Grund dafür zu sein, warum sich die isotherme Schicht weiter als bis dahin erstrecken sollte. Die Frage gewinnt ein ganz anderes Aussehen, wenn die Strahlung der verschiedenen Schichten der Atmosphäre in Rechnung gezogen wird. Es ist offensichtlich, daß eine Atmosphäre, in der die äußeren Schichten sich am oder nahe beim absoluten Nullpunkt der Temperatur befinden, nicht in permanentem Gleichgewicht sein könnte. Denn diese äußeren Schichten könnten, da sie sich auf dieser tiefen Temperatur befinden, keine Wärme durch Strahlung verlieren, und würden ständig Wärme durch Absorption von Strahlung aus den warmen inneren Schichten der Atmosphäre gewinnen. Denn damit irgend eine atmosphärische Anordnung permanent bleibe, ist es notwendig, daß Strahlung und Absorption eines jeden Elementes gleich sind.

Die mathematische Theorie einer Atmosphäre im Strahlungsgleichgewicht wurde von Gold¹⁾ ausgearbeitet. Betrachten wir die Atmosphäre als bestehend aus zwei Schalen, einer inneren im adiabatischen und einer äußeren im isothermen Zustand, dann läßt sich zeigen, daß für eine Atmosphäre mit gleichförmiger Konstitution sich der adiabatische Zustand zu keiner größeren Höhe erstrecken könnte als der durch $p = \frac{1}{2} p_0$ gegebenen, worin p_0 der Oberflächendruck ist. Nimmt man nicht an, daß die Atmosphäre einheitlich ist, dann vergrößert sich die Höhe, bis zu der sich die adiabatische Schicht erstrecken kann. Benutzen wir eine Näherungsformel, um den veränderlichen Betrag von Wasserdampf in verschiedenen Höhen darzustellen, so läßt sich zeigen, daß sich die adiabatische Schicht bis zu einer Höhe erstrecken muß, die größer ist als die durch $p = \frac{1}{2} p_0$ gegebene (nämlich $z = 5\frac{1}{2}$ km), daß sie sich jedoch zu keiner größeren Höhe erstrecken kann als der, die gegeben ist durch $p = \frac{1}{4} p_0$ (nämlich $z = 10\frac{1}{2}$ km).

445. Die Existenz einer isothermen Schicht oberhalb der adiabatischen Region der Atmosphäre wurde weitgehend durch die Beobachtung bestätigt. Die Erscheinung wurde zuerst von M. Teisserenc de Bort beobachtet und wurde der Société

¹⁾ „The Isothermal Layer of the Atmosphere, and Atmospheric Radiation“, Proc. Roy. Soc. 82 A, 43 (1909).

Francaise de Physique im Jahre 1899¹⁾ mitgeteilt; sie ist nun ein Gegenstand der täglichen Beobachtung geworden. Die mittlere Höhe in der man auf die isotherme Schicht stößt, beträgt in den europäischen Breiten zwischen 10 und 11 km. Die Höhe ist größer nahe dem Äquator und kleiner in der Nähe der Pole; sie ist im allgemeinen geringer bei Zyklonwetter als bei Antizyklonwetter²⁾. Gelegentlich hat man gefunden, daß die Erscheinung mit einer Temperaturinversion verbunden ist, indem die Temperatur an der Grenze der beiden Schichten ein Minimum erreicht und anwächst, wenn man weiter in die isotherme Schicht eindringt. In einer Beobachtung über Straßburg im Jahre 1905 betrug die bei 26 km Höhe verzeichnete Temperatur 20° C mehr als bei 14 km.

Im allgemeinen werden wir eine genügende Annäherung an mittlere Bedingungen erhalten, wenn wir annehmen, daß die Temperatur bis zu einer Höhe von $10\frac{1}{2}$ km, wo der Druck gleich $\frac{1}{4} p_0$ beträgt, adiabatisch ist, daß in diesem Punkte die Temperatur gleich -54°C ($= 219^\circ\text{abs.}$) ist und daß jenseits davon die Atmosphäre sich in isothermem Gleichgewicht befindet.

446. Gemäß der einfachen Theorie, deren Resultat durch Gleichung (862) ausgedrückt wird, kann es keine obere Grenze für die Höhe der äußeren Atmosphäre im isothermen Gleichgewicht geben, da der Wert von ρ , der aus dieser Gleichung folgt, bei einer endlichen Höhe verschwindet.

Wir müssen jedoch daran erinnern, daß wir bei der Ableitung der Gleichung (862) der Rotation des Planeten nicht Rechnung getragen haben, sowie auch der Änderung des Betrages der Gravitation mit der Höhe über der Erdoberfläche. Wenn wir finden, daß es keine Grenze für die Höhe der Atmosphäre gibt, dann ist die Außerachtlassung dieser störenden Wirkungen unzulässig.

¹⁾ Siehe auch Teisserenc de Bort, Compt. Rend. **134** (April 1902), **138** (Januar 1904) und **145** (Juli 1907); Dines, Phil. Trans. **211 A.** 263, 268.

²⁾ Für weitere Details siehe The Computers Handbook, amtliche Ausgabe, herausgegeben von dem Meteorological Office, ein besonderes Diagramm bietet II, S. 55; W. H. Dines, „The characteristics of the Free Atmosphere“ (Geophysical Memoirs, Nr. 13, London 1919); Mc Adie, Principles of Aerography, Kapitel V, besonders S. 47, 49.

Für einen Planeten, der um die x -Achse mit der Winkelgeschwindigkeit ω rotiert, können wir das Dichteverteilungsgesetz ansetzen in der Form

$$(872) \quad \rho = A e^{-2hmV},$$

worin

$$(673) \quad V = -\frac{1}{2}\omega^2(x^2 + y^2) - \frac{ga^2}{r},$$

und das Glied $\frac{ga^2}{r}$ das Gravitationspotential in einer Entfernung r vom Erdmittelpunkt bedeutet. Wir können daher annehmen, daß die Gleichung der Flächen gleicher Dichte lautet

$$(874) \quad \omega^2(x^2 + y^2) + \frac{2ga^2}{r} = \text{const.}$$

Die Form dieser Flächen wurde zuerst von Edward Roche¹⁾ studiert; eine Diskussion seiner Resultate hat in einer Arbeit Prof. G. H. Bryan²⁾ durchgeführt. Für unseren vorliegenden Zweck werden wir eine hinreichende Auskunft erhalten, indem wir die Verteilung der Dichte in der Äquatorebene des Planeten untersuchen. Ersetzen wir $x^2 + y^2$ durch r^2 , so haben wir für die Äquatorebene

$$(875) \quad \rho = A e^{hm \left[\omega^2 r^2 + \frac{2ga^2}{r} \right]}.$$

Differentiieren wir dies, so finden wir, daß $d\rho/dr$ verschwindet, wenn

$$(876) \quad \omega^2 r = \frac{ga^2}{r^2}.$$

Es existiert daher ein einziges Minimum der Dichte, und die Lage dieses Minimums ist für jeden Gasbestandteil der Atmosphäre gleich, indem sie in der Tat jene Punktreihe darstellt, in der die scheinbare Zentrifugalkraft genau der Gravitationsanziehung des Planeten die Wage hält. Gehen wir nach außen, so nimmt die Dichte ab, bis dieses Minimum erreicht ist, und nimmt nachher ständig zu.

Helmerts Wert für $\omega^2 a/g$, das Verhältnis der scheinbaren Zentrifugalkraft zur Gravitation am Erdäquator, beträgt 1/288,38,

¹⁾ Mémoires Acad. Sci. Montpellier.

²⁾ „The Kinetic Theory of Planetary Atmospheres“, Phil. Trans. 196 A, 12.

so daß das Minimum der Dichte in einer Entfernung vom Erdmittelpunkt

$$r = \sqrt[3]{288,38 a} = 6,607 a$$

eintreten sollte.

In einem Punkte, der so weit wie dieser von der Erdoberfläche entfernt ist, ist die Dichte so klein, daß sie als geringfügig behandelt werden kann.

Die Konstitution der äußeren Atmosphäre.

447. Innerhalb der ganzen äußeren Atmosphäre muß das Verteilungsgesetz durch Gleichung (872) ausgedrückt sein. Wir können nun ähnliche Berechnungen ausführen, wie jene des § 442, die sich jedoch auf die äußere Atmosphäre beziehen. Wir werden es nicht für notwendig finden, diese Rechnungen bis zu einer solchen Höhe über der Erdoberfläche zu führen, daß das Rotationsglied irgend eine Bedeutung erlangt.

In einer Höhe z über der Oberfläche des Planeten beträgt der Wert von V

$$V = -\frac{ga^2}{r} = -\frac{ga^2}{a+z},$$

so daß aus Gleichung (872) wird

$$\rho = A e^{2hmg a \left(\frac{a}{a+z}\right)}.$$

Ferner ist der Wert von ρ an der unteren Begrenzung der äußeren Atmosphäre gegeben durch

$$\rho_0 = A e^{-2hmg a},$$

da wir die Dicke der inneren (konvektiven) Atmosphäre im Vergleich mit dem Erdradius vernachlässigen können.

Die Elimination von A führt zu

$$(877) \quad \rho = \rho_0 e^{2hmg a \left(\frac{z}{a+z}\right)}.$$

Ferner ist an der inneren Fläche das Verhältnis, in dem die verschiedenen Bestandteile vorhanden sind, dasselbe, als innerhalb der inneren Atmosphäre, und daher ebenso wie an der Erdoberfläche.

448. Die folgende Tabelle gibt die Zusammensetzung der Atmosphäre in Volumteilen an der Erdoberfläche:

Wasserstoff ¹⁾ ungefähr	1	auf	10 000
Helium ²⁾	1	„	250 000
Neon ²⁾	1	„	80 000
Stickstoff	78,03	„	100
Sauerstoff	20,99	„	100
Argon ³⁾	0,94	„	100
Krypton ⁴⁾	1	„	2 000 000
Xenon ⁴⁾	1	„	17 000 000

Spuren von Kohlendioxyd und Ammoniak sind ebenfalls in der Atmosphäre in wechselnder Menge vorhanden.

Wir können nun mit Hilfe der Formel (877) die Art und Weise studieren, in der die Zusammensetzung der oberen Atmosphäre sich bei verschiedenen Höhen verändert. Die Dichte am Boden der äußeren Atmosphäre ist eine ungewisse Sache, wir wollen jedoch als grobe und angemessene Annäherung annehmen, daß sie 10^{19} Molekülen pro Kubikzentimeter entspricht. Die Zahl der Moleküle verschiedener Art in diesem Niveau kann sofort aus der eben angegebenen Tabelle abgeleitet werden, und dann können wir aus Formel (877) die folgende Tabelle⁵⁾ berechnen, welche die Anzahl der Moleküle pro Kubikzentimeter in verschiedenen Höhen der isothermen Atmosphäre liefert. Die Tabelle ist für die angenommene Temperatur $T = -54^{\circ}\text{C} = 219^{\circ}$ absolut

¹⁾ Das ist das Verhältnis, das von dem *Recueil de Constantes Physiques* angegeben wird, sowie auch von dem *Computers Handbook* des British Meteorological Office. Claude, *Compt. Rend.* **148**, 1454 (1909), gibt das Verhältnis mit bloß 1:1000000 in Gewichtsteilen an; Lord Rayleigh, *Phil. Mag.* **3**, 416 (1902), gibt weniger als 1:30000 in Volumteilen an. Einige Autoritäten glauben, daß es keinen merklichen Betrag von freiem Wasserstoff, in der Atmosphäre gebe. Wichtige Aufschlüsse bezüglich dieser Frage findet man bei Chapman und Milne, *Royal Meteorological Society*, June 16, 1920.

²⁾ W. Ramsay, *Proc. Roy. Soc.* **80**, 599 (1908).

³⁾ Moissan, *Compt. Rend.* **137**, 600.

⁴⁾ W. Ramsay, *Proc. Roy. Soc.* **71**, 421 (1903) und **80**, 599 (1908).

⁵⁾ Diese Tabelle ist einer Arbeit des Verf. entnommen (*Bull. of the Mount Weather Observatory* **2** (6) (1910)). Eine ähnliche Tabelle wurde zuerst von Hann 1913 angegeben (*Meteorol. Zeitschr.* 1903, 122, man findet sie abgedruckt in dem *Recueil de Constantes Physiques*, S. 688. Siehe auch Humphreys, *Bull. of the Mount Weather Observatory* **2** (2) (1910) und Wegener, *Phys. Zeitschr.* **12**, 170 (1911).

berechnet, und z ist gerechnet von dem Gipfel der adiabatischen Atmosphäre, den wir mit 10,5 km über dem Meeresniveau ansetzen.

Die Tabelle zeigt auf den ersten Blick, wie die schwereren Gase auf den Boden der isothermen Atmosphäre zu sinken streben, während sich die leichteren zur Spitze erheben. Wenn wir in der äußeren Atmosphäre aufsteigen, muß das Verhältnis irgend eines leichten zu einem schweren Bestandteil stetig wachsen, so daß das Mischungsverhältnis eines leichten Gases, wie stark es auch am Boden verdünnt sein mag, notwendig das aller schwereren Gase nach einer genügenden Höhe übertreffen muß.

Zahl der Moleküle
pro Kubikzentimeter in der äußeren Atmosphäre.

Gas	Molekulargewicht	Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter in der Höhe z (in Kilometern)				
		$z = 0$	$z = 20$	$z = 80$	$z = 160$	$z = 800$
Wasserstoff	2	$100 \cdot 10^{13}$	$80 \cdot 10^{13}$	$4300 \cdot 10^{11}$	$1820 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{11}$
Helium . .	4	$4 \cdot 10^{13}$	$2,6 \cdot 10^{13}$	$73 \cdot 10^{11}$	$13 \cdot 10^{11}$	10^6
Neon . . .	20	$12,5 \cdot 10^{13}$	$1,4 \cdot 10^{13}$	$0,3 \cdot 10^{11}$	$0,5 \cdot 10^7$	0
Stickstoff .	28	$780\ 300 \cdot 10^{13}$	$42900 \cdot 10^{13}$	$520 \cdot 10^{11}$	$35 \cdot 10^7$	0
Sauerstoff .	32	$209\ 900 \cdot 10^{13}$	$7\ 000 \cdot 10^{13}$	$25 \cdot 10^{11}$	$0,3 \cdot 10^7$	0
Argon . . .	40	$9\ 400 \cdot 10^{13}$	$139 \cdot 10^{13}$	$0,04 \cdot 10^{11}$	10^2	0
Krypton . .	83	$0,5 \cdot 10^{13}$	10^9	0	0	0
Xenon . . .	130	$0,06 \cdot 10^{13}$	10^6	0	0	0
Insgesamt .		10^{19}	$5 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{14}$	$2 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{11}$

So überholt z. B. Wasserstoff den Stickstoff und alle übrigen Gase in etwa 75 km Höhe; in 80 km Höhe beträgt der Wasserstoff 87 Proz. der ganzen Atmosphäre und in 800 km Höhe ist praktisch die ganze Atmosphäre aus Wasserstoff gebildet.

Der Anteil an Helium erreicht nirgendwo einen großen Wert. In etwa 95 km Höhe übertrifft das Helium den Stickstoff an Menge, selbst wird es jedoch bereits um etwa das Achtzigfache vom Wasserstoff übertroffen ¹⁾.

Die drei restlichen einatomigen Gase sind alle schwerer als Luft und sie überschreiten daher nirgends die kleinen Anteile, die sie an der Basis beitragen.

¹⁾ Ist jedoch die äußere Atmosphäre frei von Wasserstoff, wie Chapman und Milne vermuten, dann besteht die obere Atmosphäre überwiegend aus Helium in allen Höhen oberhalb etwa 95 km (siehe Fußnote zu S. 433).

Zusammenstöße in der äußeren Atmosphäre.

449. In einer Höhe von 800 km ist die Atmosphäre praktisch vollkommen aus Wasserstoff gebildet. Der Wert von ν ist hier ungefähr $3 \cdot 10^{11}$, und wenn wir einen Moleküldurchmesser $\sigma = 2,7 \cdot 10^{-8}$ annehmen, so finden wir eine freie Weglänge von etwa 10 m. In dieser Höhe sind also Molekülzusammenstöße verhältnismäßig noch immer häufig.

In einer viermal so großen Höhe reduziert sich die Dichte auf etwa 10^{-6} , und die freie Weglänge ist demnach etwa 10000 km. Daraus geht hervor, daß in dieser Höhe die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes für ein Molekül praktisch vernachlässigbar ist, und wir können annehmen, daß die Atmosphäre aus Molekülen in freiem Fluge besteht, ungestört durch Zusammenstöße. Wir bemerken, daß es selbst in dieser Höhe noch etwa 300 000 Moleküle pro Kubikzentimeter gibt.

Ist die freie Weglänge eines Moleküls genügend kurz, so kann man sie als gerade Linie ansehen, die Moleküle jedoch, die wir jetzt betrachten, fliegen so lange, daß die Gravitation eine sehr beträchtliche Krümmung ihrer Bahnen hervorbringen wird. Die Bahnen von einigen dieser Moleküle werden annähernd parabolisch sein, wobei sich die Moleküle wie Projektile benehmen, die bei ihrem letzten Zusammenstoß abgeschossen wurden. Andere werden sich zu solchen Höhen erheben, daß die Änderungen in dem Werte der Schwere merklich werden, und ihre Bahnen daher als Ellipsen behandelt werden müssen; diese Moleküle bilden während ihres Fluges in der Tat eine Reihe von winzig kleinen Satelliten der Erde. Eine kleine Minderheit von Molekülen, die zufällig eine sehr hohe Geschwindigkeit durch eine Reihe von ungewohnt heftigen Zusammenstößen erlangt haben, wird hyperbolische Bahnen beschreiben, und wenn sie nicht mit einem anderen in einem Zusammenstoß zusammentreffen, so werden sie der Erdatmosphäre für immer verloren gehen.

Wir sehen, daß auf diese Weise ein ununterbrochener Verlust für die Atmosphären sowohl der Erde als auch der anderen Planeten entsteht. Die Größe dieses Verlustes wollen wir nun abzuschätzen versuchen.

Die Größe des Verlustes der Planetenatmosphären.

450. Wir denken uns eine Kugel vom Radius R in der Atmosphäre eines Planeten konzentrisch mit der Oberfläche des Planeten geschlagen; der Radius dieser Kugel sei so gewählt, daß Zusammenstöße außerhalb der Kugel sehr selten sein sollen, er werde jedoch zunächst im übrigen unbestimmt gelassen.

Das Gravitationspotential an der Oberfläche dieser Kugel wird dann gleich ga^2/R sein, so daß ein Molekül, das an der Kugel mit einer Geschwindigkeit c ankommt, eine elliptische oder hyperbolische Bahn beschreiben wird, je nachdem, ob $c^2 <$ oder $> 2ga^2/R$.

Die Zahl der Moleküle, die die Flächeneinheit dieser Kugel in der Richtung nach außen in der Zeiteinheit mit einer Geschwindigkeit größer als $\sqrt{2ga^2/R}$ durchkreuzen, beträgt

$$(878) \quad \nu \left(\frac{hm}{\pi} \right)^{3/2} \iiint e^{-hm(u^2 + v^2 + w^2)} w \, du \, dv \, dw,$$

wo ν die Molekulardichte an der Kugel $r = R$ ist, w die Komponente der Geschwindigkeit normal zur Kugel, und die Integration erstreckt ist über alle Werte von u, v, w , die so beschaffen sind, daß w positiv ist und

$$u^2 + v^2 + w^2 > \frac{2ga^2}{R}.$$

Jedes Molekül, das in dem Ausdruck (878) mitgezählt ist, beschreibt eine hyperbolische Bahn, und wenn wir annehmen, daß der Wert von R so groß ist, daß Zusammenstöße außerhalb der Kugel vom Radius R sehr selten sind, dann können wir annehmen, daß ein jedes dieser Moleküle für die Planetenatmosphäre für immer verloren geht.

Um den Ausdruck (878) zu integrieren, setzen wir

$$u = c \sin \Theta \cos \Phi, \quad v = c \sin \Theta \sin \Phi, \quad w = c \cos \Theta,$$

dann sind die Integrationsgrenzen für Θ von 0 bis $1/2 \pi$, für Φ von 0 bis 2π , und für c von $c = \sqrt{2ga^2/R}$ bis ∞ . Wir finden als Wert des Ausdruckes (878)

$$\nu \left(\frac{hm}{\pi} \right)^{3/2} \pi \int_{c = \sqrt{2ga^2/R}}^{c = \infty} e^{-hm c^2} c^3 \, dc = \frac{\nu}{2\sqrt{\pi hm}} e^{-hm \frac{2ga^2}{R}} \left(1 + hm \frac{2ga^2}{R} \right).$$

Wie in Gleichung (877) können wir als Wert von ν annehmen

$$(879) \quad \nu = \nu_0 e^{-2hmga \frac{R-a}{R}},$$

wo ν_0 die Molekulardichte an der Basis der isothermen Atmosphäre ist. Setzen wir diesen Wert für ν ein, so erhalten wir als Verlust pro Flächeneinheit und Zeiteinheit der Kugel vom Radius R

$$(880) \quad \frac{\nu_0}{2\sqrt{\pi hm}} e^{-2hmga} \left(1 + hm \frac{2ga^2}{R}\right).$$

Vergleichen wir das mit Formel (318), so bemerken wir, daß der Verlust genau so groß ist, wie er wäre, wenn Gas von der Basis der isothermen Schicht frei in den Raum ausströmen würde, und zwar ohne Widerstand, durch eine Reihe von Öffnungen mit einer Gesamtfläche, die gleich dem

$$e^{-2hmga} \left(1 + hm \frac{2ga^2}{R}\right)$$

fachen der Oberfläche der Kugel mit dem Radius R ist.

451. Der erhaltene Ausdruck ist nicht unabhängig von R , wie wir zunächst hätten erwarten sollen. Der Grund dafür ist der folgende. In der vollständigen Atmosphäre wird es, wenn wir annehmen, daß sie gemäß dem Gesetz aufgebaut sei, das den stationären Zustand zur Gänze ausdrückt, eine Zahl von Molekülen geben, die Bahnen beschreiben, die niemals in eine so kleine Distanz vom Mittelpunkt des Planeten vordringen, daß die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes in Betracht käme. Einige davon beschreiben hyperbolische oder parabolische Bahnen, indem sie aus dem Unendlichen an den Planeten herankommen und von da wieder ins Unendliche hinausgehen, ohne einen Zusammenstoß zu erleiden. Ist nun p die Entfernung des Perihels irgend einer Bahn vom Mittelpunkt des Planeten, dann ist es klar, daß ein Molekül, das diese Bahn beschreibt, im Ausdruck (880) so gezählt werden wird, als ob es aus der Planetenatmosphäre entweichen würde, wenn $R > p$, jedoch nicht, wenn $R < p$ ist. Wir sollten daher erwarten, daß der Ausdruck (880) mit R wachse, was, wie wir sehen, tatsächlich der Fall ist.

Es ist fraglich, ob wir annehmen müssen, daß es Moleküle von der eben betrachteten Art in einer wirklichen Atmosphäre

gibt. Die Entwicklung, durch welche man zu dem besonderen Falle des stationären Zustandes gelangt, nimmt keine Rücksicht auf die Länge der Zeit, die verfließen muß, damit sich der stationäre Zustand einstellen kann. In dem betrachteten Beispiel enthält der stationäre Zustand das Ankommen von Molekülen, die aus dem Unendlichen her parabolische und hyperbolische Bahnen beschrieben haben. Es ist daher klar, daß es unendlich viel Zeit benötigen würde, diesen stationären Zustand herzustellen.

Andererseits haben Moleküle, von denen man annimmt, daß sie Bahnen in jener Gegend beschreiben, in der keine Zusammenstöße stattfinden, keinen Einfluß auf den Rest der Atmosphäre und sie können daher entfernt werden, ohne das Gleichgewicht des übrigbleibenden Teiles der Atmosphäre zu stören. Wir können nicht annehmen, daß diese Moleküle in der Natur existieren. Sie würden bei unserer Abschätzung des Entweichens von Molekülen aus der Atmosphäre gezählt werden, wenn R groß angenommen wird. Wir werden daher die genauesten Resultate erhalten, wenn wir R so klein als möglich ansetzen, und der Fehler würde vollständig verschwinden, wenn wir den Radius der Kugel so stark verkleinern könnten, daß Zusammenstöße überall im Innern als häufig angesehen werden könnten.

Das dürfen wir jedoch nicht tun, da wir bereits angenommen haben, daß R so groß sei, daß Zusammenstöße außerhalb der Kugel vom Radius R sehr selten sind. Wir bemerken jedoch nichtsdestoweniger, daß die Größenordnung des Ausdrucks (880) allein durch die Exponentialfunktion $e^{-2hmg a}$ bestimmt ist, so daß der Wert von $2hmg a$ bestimmt, ob das Entweichen von Molekülen merklich ist oder nicht. Dieses Kriterium ist, wie zu erwarten war, unabhängig von R .

Im Falle einer rotierenden Atmosphäre fanden wir, daß wir das Vorhandensein einer vollständigen Atmosphäre annehmen müssen, die sich ins Unendliche erstreckt und die außerhalb des Gebietes liegt, in dem praktisch keine Zusammenstöße stattfinden. Diese Atmosphäre kann in derselben Weise behandelt werden, in der individuelle Moleküle, die aus dem Unendlichen kommen, behandelt wurden. Wir können annehmen, daß man sie vollkommen entfernen kann, ohne das Gleichgewicht des übrigen Teiles der Atmosphäre zu stören.

452. Formel (880) liefert die Anzahl derjenigen Moleküle, die pro Flächeneinheit und Zeiteinheit aus der Atmosphäre des Planeten verlorengehen, wobei ν_0 die Zahl der Moleküle pro Volumeneinheit an der Basis der isothermen Schichte ist. Daher wird die Zeit, die verfließen muß, damit der Planet eine Gasmenge verliere, die gleich einer Schichte von 1 cm Dicke des betrachteten Gases an der Basis seiner isothermen Atmosphäre ist, gegeben sein durch

$$(881) \quad t_0 = \frac{2\sqrt{\pi h m}}{1 + 2hmga^2/R} e^{2hmga} \text{ sec.}$$

Für die Erde beträgt der wirkliche mittlere Radius 6370 km, der Radius der Basis der isothermen Atmosphäre ist etwa 6380 km, während wir gesehen haben, daß R sicherlich kleiner als (6380 + 3200) km oder ungefähr $\frac{3}{2}a$ angenommen werden kann. Wir haben es bei der Berechnung von t_0 bloß mit der Größenordnung zu tun, und innerhalb dieses Genauigkeitsgrades kann man die Unterscheidung zwischen R und a außer acht lassen, sowohl für die Erde als auch für die anderen Planeten. Setzen wir $R/a = 1$ und ersetzen wir $2hm$ durch seinen Wert $3/C^2$, dann wird aus Formel (881) annähernd

$$(882) \quad t_0 = \frac{4,34}{C(1 + 3ga/C^2)} e^{\frac{3ga}{C^2}} \text{ sec.}$$

Stellen wir uns vor, daß die Gesamtmenge an Gas von der betrachteten Art gleich ist dem in einer Schichte von der Dicke H enthaltenen mit einer Dichte, die gleich ist der Dichte des Gases an der Basis der isothermen Schichte. An dieser Basis muß der Partialdruck des betrachteten Gases ungefähr gleich $\nu_0 m g H$ sein, und er ist ferner auch gleich $\frac{1}{3} \nu_0 m C^2$. Daher muß der Wert von H ungefähr $\frac{1}{3} C^2/g$ betragen, und die Zeit t_1 , die die äußere Atmosphäre benötigt, um hinwegzuströmen, wenn sich die derzeitige Geschwindigkeit des Verlustes aufrecht erhält, würde betragen

$$(883) \quad t_1 = \frac{C^2}{3g} t_0 = \frac{1,45 C}{g(1 + 3ga/C^2)} e^{\frac{3ga}{C^2}} \text{ sec.}$$

Für die Erde ist $a = 6,37 \cdot 10^8$ cm, $g = 981$, so daß $ga = 6,36 \cdot 10^{11}$ ist. Der Wert von C für Wasserstoff ist bei -53°C ,

der Temperatur, die wir für die isotherme Atmosphäre der Erde angenommen haben, gleich $1,65 \cdot 10^5$, so daß

$$(884) \quad \frac{3ga}{C^2} = 70,0.$$

Daraus finden wir, daß für den Wasserstoff in der Erdatmosphäre $t_0 = 9,4 \cdot 10^{23}$ Sek. oder ungefähr $3 \cdot 10^{17}$ Jahre beträgt, während t_1 ungefähr gleich $2,8 \cdot 10^{24}$ Jahre ist. Dies stellt einen ganz unbedeutlichen Betrag der Zerstreuung vor, selbst wenn man sie in astronomischen Einheiten mißt.

Die Frage der Größe des Verlustes einer Atmosphäre ist jüngst von J. E. Jones¹⁾ und E. A. Milne²⁾ besprochen worden. Obgleich beide Autoren die Frage mit einem höheren Grade mathematischen Raffinements behandeln, als die obige Untersuchung, weichen ihre numerischen Ergebnisse nur unbedeutend von jenen ab, die aus unserer einfachen Untersuchung folgen.

453. Wir müssen jedoch bemerken, daß die Formeln (882) und (883) wegen der Anwesenheit des Exponentialfaktors sehr empfindlich in bezug auf Änderungen der Temperatur sind. Hätten wir eine Temperatur von 550° abs. (277° C) anstatt -54° C für die isotherme Atmosphäre der Erde angenommen, so würde der Wert von C^2 $2^{1/2}$ mal so groß sein, als der frühere Wert, und der Exponent der e -Potenz [vgl. Gleichung (884)] würde anstatt 70 gleich 28 sein, was für t_0 und t_1 , etwa e^{-42} oder 10^{-18} mal so große Werte liefert, wie die oben gefundenen. Der wirkliche Wert von t_1 ist nun etwa 100 Millionen Jahre, und dies würde gemessen an der astronomischen Zeitskala merkliche Zerstreuung bedeuten.

Es scheint demnach sicher, daß gegenwärtig unsere Atmosphäre ihren Wasserstoff festhält, und a fortiori alle schwereren Gase jedoch läßt sich der Verlust einer Wasserstoffatmosphäre sofort verstehen, wenn es uns freisteht, eine Zeitepoche in Betracht zu ziehen, in der die Temperatur der äußeren Atmosphäre höher war, als etwa 277° C.

454. Immer dann, wenn ein Bestandteil der Atmosphäre noch vorhanden ist, müssen die Werte von t_0 und t_1 von astro-

¹⁾ Trans. Cambridge Phil. Soc. **22**, 534 (1923).

²⁾ Ebenda S. 483 (1923).

nomischer Größenordnung sein, so daß der Exponent $3ga/C^2$ eine ziemlich große Zahl sein muß. Wir können daher, innerhalb der betrachteten Genauigkeit, Eins gegen diese Zahl in den Formeln (882) und (883) vernachlässigen und sie durch die Näherungsformeln

$$(885) \quad t_0 = \frac{1,45 C}{ga} e^{\frac{3ga}{C^2}}, \quad t_1 = \frac{C^3}{2g^2 a} e^{\frac{3ga}{C^2}}$$

ersetzen.

Die Anwendung dieser Formeln ist naturgemäß nicht auf die Erde beschränkt. Die Massen und Radien der anderen Planeten und ihrer Satelliten sind mit ziemlicher Genauigkeit bekannt. Aus ihnen läßt sich g berechnen und daraus erhalten wir für jeden Planeten eine Beziehung zwischen t_1 , der Zerstreuungszeit und C , der Geschwindigkeit der Moleküle irgendwelcher Art in der Atmosphäre des Planeten. In der folgenden Tabelle sind die Werte von M , a und g für verschiedene Glieder des Sonnensystems angegeben. In den letzten drei Kolonnen sind die Werte von C angegeben, die $t_1 = 1000$ Jahren, $t_1 = 1\,000\,000$ Jahren und $t_1 = 1000$ Millionen Jahren entsprechen. Diese Zeiten können grob genommen als Repräsentanten von astronomisch schneller, mäßiger und unmerklicher Zerstreuung angesehen werden.

Planet	Masse (Erde = 1)	Radius (Erde = 1)	Schwerkraft an der Oberfläche Erde = 1	Wert der Molekulargeschwindigkeit C		
				$t_1 = 1000$ Jahre	$t_1 = 10^6$ Jahre	$t_1 = 10^9$ Jahre
Sonne	333 432	109,05	27,9	$1,6 \cdot 10^7$	$1,4 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^7$
Merkur	0,056	0,37	0,41	$1,1 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^6$	$0,9 \cdot 10^6$
Venus	0,817	0,966	0,88	$2,7 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^5$
Erde	1,000	1,000	1,000	$2,9 \cdot 10^5$	$2,6 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^5$
Mond	0,012	0,273	0,165	$6,1 \cdot 10^4$	$5,4 \cdot 10^4$	$4,8 \cdot 10^4$
Mars	0,108	0,54	0,37	$1,3 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^5$
Jupiter	318	11,14	2,53	$1,6 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^6$
Sat. I	0,005	0,31	0,05	$4 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^4$
Sat. II	0,007	0,28	0,09	$5 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$
Sat. III	0,028	0,47	0,13	$7 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^4$
Sat. IV	0,013	0,40	0,08	$5 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$
Saturn	95,22	9,4	1,06	$9,0 \cdot 10^6$	$8,1 \cdot 10^6$	$7,1 \cdot 10^6$
Titan	0,02	0,37	0,14	$7 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^4$
Uranus	14,58	4,0	0,92	$5,6 \cdot 10^6$	$4,9 \cdot 10^6$	$4,4 \cdot 10^6$
Neptun	17,26	4,3	0,95	$5,8 \cdot 10^6$	$5,1 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^6$

Diese Tabelle kann zweckmäßiger Weise zusammen mit einer Tabelle nach Art der folgenden benutzt werden, die die Werte von C bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene mögliche Bestandteile der Planetenatmosphären enthält:

Werte von C bei verschiedenen Temperaturen.

Gas	Temperatur		
	-100°C	0°C	300°C
Wasserstoff	$1,47 \cdot 10^6$	$1,84 \cdot 10^6$	$2,66 \cdot 10^6$
Helium	$1,04 \cdot 10^6$	$1,31 \cdot 10^6$	$1,90 \cdot 10^6$
Wasserdampf	$4,9 \cdot 10^4$	$6,1 \cdot 10^4$	$8,8 \cdot 10^4$
Stickstoff	$3,9 \cdot 10^4$	$4,9 \cdot 10^4$	$7,1 \cdot 10^4$
Sauerstoff	$3,7 \cdot 10^4$	$4,6 \cdot 10^4$	$6,7 \cdot 10^4$
Argon	$3,3 \cdot 10^4$	$4,1 \cdot 10^4$	$5,9 \cdot 10^4$
Kohlendioxid	$3,1 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^4$	$5,7 \cdot 10^4$

Diese Voraussagungen der kinetischen Theorie scheinen in jedem Falle mit den Tatsachen im Einklang zu sein. Die Tabellen erklären mit einem Schlage die Existenz von Atmosphären auf der Venus, der Erde und allen äußeren Planeten.

Die Theorie würde uns dazu führen, auf der Venus eine Atmosphäre zu erwarten, die in ihrer Zusammensetzung derjenigen auf der Erde sehr ähnlich wäre. Es scheint ganz sicher zu sein, daß irgend eine Atmosphäre auf der Venus besteht, obgleich es bisher noch nicht gelungen ist, ihre Konstitution zu erforschen. Welche Kenntnis man erlangen kann, ist von H. N. Russel dargelegt worden, der gezeigt hat, daß die Atmosphäre der Venus so mit Dampfpartikeln durchsetzt ist, daß sie eher durchscheinend als durchsichtig ist, und dies läßt die Frage nach der Konstitution ungelöst.

Mars scheint mit Sicherheit Wasserdampf und alle schwereren Gase zurückzuhalten, ob jedoch Helium festgehalten wird, muß bei unserer gegenwärtigen Unkenntnis der Marstemperatur eine ungelöste Frage bleiben, während Wasserstoff unmöglich zurückgehalten worden sein kann. Lowell und Slipher behaupten, spektroskopische Beweise für die Existenz von Wasserdampf auf dem Mars gefunden zu haben, während Campbell aus der geringen atmosphärischen Absorption schließt, daß die Atmosphäre des Mars keine größere Dichte als ein Viertel unserer eigenen Atmosphäre besitzen kann.

Jupiter, Saturn, Uranus und Neptun sollten augenscheinlich alle Bestandteile ihrer Atmosphären, einschließlich Wasserstoff festhalten. Aber nicht nur das, diese Planeten müßten auch dann den Wasserstoff festgehalten haben, wenn in der Vergangenheit ihre Atmosphären etwa zehnmal so große Temperaturen aufgewiesen hätten als jene, die wir ihnen heute zuschreiben müssen. Spektroskopische Erfahrungen zeigen, daß alle diese Planeten sehr dichte Atmosphären haben, in denen Wasserstoff höchstwahrscheinlich ein hervorragender Bestandteil ist.

Die kritischen Geschwindigkeiten für den Mond sind etwa gleich dem fünften Teile jener für die Erde, so daß, wenn die Temperaturbedingungen stets dieselben waren wie auf der Erde, der Mond solche Gase hätte zurückhalten müssen, deren Molekulargewicht fünfundzwanzigmal so groß ist als das der von der Erde zurückgehaltenen Gase. Doch jede derartige Atmosphäre auf dem Monde müßte wahrscheinlich sehr dünn gewesen sein, und die entstehenden hohen Temperaturen auf der beleuchteten Seite des Mondes würden wahrscheinlich bald einen Verlust jeglicher Atmosphäre, die sich dort befunden hat, verursacht haben. Eine Atmosphäre wurde auf dem Titan beobachtet, für den die kritischen Geschwindigkeiten ungefähr dieselben sind, wie für den Mond, das ist jedoch erklärlich im Hinblick auf seine größere Entfernung von der Sonne, und dieselbe Überlegung ist wahrscheinlich imstande, von den vermuteten Atmosphären zweier Jupitermonde Rechenschaft zu geben. Vom Merkur nimmt man an, daß er der Atmosphäre beraubt sei, wieweil seine kritischen Geschwindigkeiten höher sind, als die der erwähnten Satelliten. Die hohe Temperatur, die auf ihm infolge seiner Nähe zur Sonne besteht, bietet eine angemessene Erklärung dafür.

Freie Elektronen haben eine so hohe Geschwindigkeit, daß sie von überall frei entweichen sollten, einschließlich der Sonne. Wenn dies stattfände, würde die Sonne und alle Planeten sich so lange positiv aufgeladen haben, bis ein Zustand elektrischen Gleichgewichtes erreicht worden wäre, bei dem Planeten und Satelliten mit verschiedenen positiven elektrischen Ladungen sich durch einen Raum hindurchbewegten, der durch die Anwesenheit von freien Elektronen negativ geladen wäre. Diese Möglichkeit bietet interessante Betätigungsgebiete für die Spekulation, jedoch hat man bisher keinen Anhalt dafür, daß ein derartiger Vorgang

in irgend einem größeren Ausmaß vor sich geht. Die Frage ist von Milne¹⁾ in der bereits erwähnten Arbeit vollkommen behandelt worden.

455. Das Entweichen von „Atmosphären“ von den Oberflächen gänzlich gasförmiger Sterne bietet ein weiteres Problem, indem hier die Atmosphären offenbar bloß die äußeren Schichten der Sterne selbst sind. Unsere Formel (885) zeigt, daß die Frage des Entweichens oder Nichtentweichens von dem Werte von ga , des Gravitationspotentials an der Oberfläche des Sternes abhängt. Für alle bekannten Sterne hat ga einen solchen Wert, daß derzeit die Geschwindigkeit des Entweichens unwesentlich ist²⁾. Das Problem hat ein gewisses kosmogonisches Interesse; der Kosmogonist kann aus seinen Überlegungen alle Konfigurationen ausschließen, die wegen des Entweichens ihrer äußeren Schichten bloß vorübergehend sein müßten. So könnten z. B. die Satelliten des Mars und die kleineren Satelliten des Saturn und Jupiter, die selbst jetzt zu klein sind eine Atmosphäre zurückzuhalten, nicht lange in Gasform existiert haben, so daß wir, wenn diese Körper nicht bloße Überbleibsel von viel größeren Massen sind, schließen müssen, daß sie alle entweder im festen oder im flüssigen Zustand entstanden sind³⁾.

16. Kapitel.

Statistische Mechanik und Energieverteilung in kontinuierlichen Medien.

Allgemeine Theorie.

456. Im 5. Kapitel haben wir die statistische Mechanik eines allgemeinen dynamischen Systems untersucht. Die dort entwickelte Theorie wurde im besonderen auf dynamische Systeme angewendet, die aus einer großen Zahl von ähnlichen Partikeln bestanden — Molekülen oder Atomen. In dieser Anwendung war stets eine gewisse Schwierigkeit und Unsicherheit enthalten, die

¹⁾ Trans. Cambridge Phil. Soc. 22, 483 (1923).

²⁾ l. c. § 13 (S. 507).

³⁾ J. H. Jeans, Problems of Cosmogony and Stellar Dynamics, S. 281.

von unserer Unkenntnis der genauen Struktur der betrachteten Moleküle oder Atome herrührte.

Wir gehen nun daran, diese selbe Theorie auf die Bewegung kontinuierlicher Medien anzuwenden. Drei Medien werden uns vornehmlich interessieren, nämlich ein Gas, der Lichtäther (unter der Annahme, daß ein solcher existiert) und ein elastischer, fester Körper. Bei dieser Anwendung der Theorie verschwindet unsere frühere Unsicherheit in bezug auf die Mechanik des betrachteten Systems, denn in erster Näherung wenigstens ist die Dynamik eines jeden dieser Medien bekannt. Die Freiheitsgrade des Mediums stellen die Möglichkeit für die Übermittlung von Wellenbewegungen dar, und wir werden finden, daß die Anzahl dieser Freiheitsgrade leicht bestimmt werden kann.

Freiheitsgrade in einem kontinuierlichen Medium.

457. In allen drei oben erwähnten Medien sind die möglichen Bewegungen sämtlich durch eine Gleichung von der Form

$$(886) \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} = a^2 \nabla^2 \Phi$$

bestimmt, und das bedeutet, wie bekannt, eine Wellenbewegung, die sich mit einer Geschwindigkeit a ausbreitet¹⁾. In dieser Gleichung ist Φ eine skalare Größe, oder die Komponente eines Vektors, und hat je nach dem behandelten Problem verschiedene Bedeutungen. Ist das Medium gasförmig, dann muß Φ das Geschwindigkeitspotential sein²⁾, während im Äther alle sechs Komponenten der elektrischen und magnetischen Kraft Gleichungen von der Form von (886)³⁾ erfüllen. In einem elastischen, festen Körper wird die Gleichung durch die Dilatation \mathcal{A} und die drei Komponenten der Rotation $\varpi_1, \varpi_2, \varpi_3$ befriedigt, Größen, die durch die Gleichungen

$$\mathcal{A} = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}; \quad \varpi_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z} \right), \text{ usw.}$$

definiert sind, wo u, v, w die Komponenten der Verschiebung in einem Punkte sind⁴⁾.

1) Siehe z. B. Jeans, *Electricity and Magnetism* (5. Aufl.), § 578 — 580.

2) Lord Rayleigh, *Theory of Sound* 2, 13. Kap.

3) Jeans, *Electricity and Magnetism* (5. Aufl.), § 577.

4) Love, *Theory of Elasticity*, 5. Kap.

In den zwei letzten Fällen sind die verschiedenen Gruppen von Gleichungen nicht unabhängig. Wenn X, Y, Z die Komponenten der elektrischen Kraft im Äther die Gleichung (886) befriedigen, dann müssen die Komponenten der magnetischen Kraft notwendigerweise dieselben Gleichungen befriedigen, und übrigens sind von den drei Lösungen X, Y, Z bloß zwei unabhängig, da X, Y, Z miteinander durch die Beziehung

$$\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z} = 0$$

verknüpft sind.

In den Lösungen für einen elastischen, festen Körper sind $\varpi_1, \varpi_2, \varpi_3$ miteinander durch die Beziehung

$$\frac{\partial \varpi_1}{\partial x} + \frac{\partial \varpi_2}{\partial y} + \frac{\partial \varpi_3}{\partial z} = 0$$

verknüpft.

Daher sind bloß zwei von diesen drei Gruppen von Lösungen unabhängig, zu denen die Lösung \mathcal{A} noch hinzugezählt werden muß, was insgesamt drei Gruppen unabhängiger Lösungen ausmacht.

458. Der Einfachheit halber denken wir uns das Medium, das wir betrachten in Form eines rechtwinkligen Parallelepipeds, das sich von $x = 0$ bis $x = \alpha$, von $y = 0$ bis $y = \beta$, und von $z = 0$ bis $z = \gamma$ erstreckt.

Der Wert von Φ zur Zeit $t = 0$ werde mit Φ_0 bezeichnet, was offenbar eine Funktion von x, y, z allein ist. Nach dem Fourierschen Lehrsatz kann der Wert von Φ_0 in jedem Punkte im Innern des Volumens $\alpha\beta\gamma$ in der Gestalt

$$(887) \quad \left\{ \begin{aligned} \Phi_0 &= \sum \sum \sum A_{lmn} \cos \frac{l\pi x}{\alpha} \cos \frac{m\pi y}{\beta} \cos \frac{n\pi z}{\gamma} \\ &+ \sum \sum \sum B_{lmn} \sin \frac{l\pi x}{\alpha} \sin \frac{m\pi y}{\beta} \sin \frac{n\pi z}{\gamma} + \dots \end{aligned} \right.$$

ausgedrückt werden.

In dieser Gleichung ist die dreifache Summation über alle positiven ganzzahligen Werte von l, m , und n von 0 bis ∞ zu erstrecken. Die Koeffizienten A_{lmn}, B_{lmn}, \dots sind gegeben durch

$$A_{lmn} = \frac{8}{\alpha\beta\gamma} \iiint \Phi_0 \cos \frac{l\pi x}{\alpha} \cos \frac{m\pi y}{\beta} \cos \frac{n\pi z}{\gamma} dx dy dz$$

$$B_{lmn} = \frac{8}{\alpha\beta\gamma} \iiint \Phi_0 \sin \frac{l\pi x}{\alpha} \sin \frac{m\pi y}{\beta} \sin \frac{n\pi z}{\gamma} dx dy dz \text{ usw.,}$$

und außerdem gibt es noch sechs andere Reihen von Koeffizienten (sagen wir C, D, E, F, G, H), so daß die Gesamtheit der acht Koeffizienten allen möglichen Kombinationen der Sinus und Kosinus von

$$\frac{l\pi x}{\alpha}, \quad \frac{m\pi y}{\beta}, \quad \frac{n\pi z}{\gamma}$$

entspricht.

Der Betrag des Zuwachses von Φ zur Zeit $t = 0$ möge mit Φ_0 bezeichnet werden. Die Größe Φ_0 kann ebenfalls in eine ähnliche Reihe, wie die rechte Seite der Gleichung (887) entwickelt werden. Die Koeffizienten in dieser Entwicklung von Φ_0 seien A'_{lmn}, B'_{lmn} usw.

Kennen wir die Anfangswerte von Φ und $\dot{\Phi}$, so können wir die vollständige Lösung der Gleichung (886) hinschreiben. Wir sehen sofort, daß sie lautet

$$(888) \quad \left\{ \begin{aligned} \Phi &= \sum \sum \sum \cos \frac{l\pi x}{\alpha} \cos \frac{m\pi y}{\beta} \cos \frac{n\pi z}{\gamma} \\ &\quad \left(A_{lmn} \cos pt + A'_{lmn} \frac{\sin pt}{p} \right) \\ &+ \sum \sum \sum \sin \frac{l\pi x}{\alpha} \sin \frac{m\pi y}{\beta} \sin \frac{n\pi z}{\gamma} \\ &\quad \left(B_{lmn} \cos pt + B'_{lmn} \frac{\sin pt}{p} \right) + \dots, \end{aligned} \right.$$

worin man, um Gleichung (886) zu befriedigen, setzen muß

$$(889) \quad p^2 = a^2 \pi^2 \left(\frac{l^2}{\alpha^2} + \frac{m^2}{\beta^2} + \frac{n^2}{\gamma^2} \right).$$

Fassen wir die Glieder, die demselben Werte von l, m, n in Gleichung (888) entsprechen, zusammen, so findet man, daß Φ als Summe von Gliedern von der Form

$$(890) \quad \Phi = \sum K \cos \left(pt \pm \frac{l\pi x}{\alpha} \pm \frac{m\pi y}{\beta} \pm \frac{n\pi z}{\gamma} - \varepsilon \right)$$

ausgedrückt werden kann, worin sich die Summation über alle Werte von $\pm l, \pm m, \pm n$ erstreckt, und die Konstanten K und ε für jede Reihe von Werten offenbar verschieden sind. Es ist klar, daß die in diese Form gebrachte Lösung Scharen von ebenen Wellen darstellt, die in verschiedenen Richtungen fortschreiten. Aus der Gleichung (889) folgt, daß sich alle Wellen mit derselben Geschwindigkeit a fortpflanzen.

459. Fragen von großer Wichtigkeit erheben sich, wenn wir diese Wellen nach Frequenz und Wellenlänge klassifizieren. Man erinnert sich, daß die Werte von l, m, n notwendig ganzzahlig sind. Wir wollen uns nun die verschiedenen Werte von l, m, n in einem dreidimensionalen Raume dargestellt denken, in dem die rechtwinkligen Koordinaten ξ, η, ζ eingeführt sind; die verschiedenen Gruppen ganzzahliger Werte werden dann zu je einer pro Volumeneinheit in diesem Raume auftreten. Die Anzahl der Gruppen, für die p kleiner ist als ein bestimmter Wert p_0 , wird nach Gleichung (889) gleich der Anzahl jener Punkte sein, die in diesem Raume ganzzahlige Koordinaten (l, m, n) haben, so daß

$$\frac{l^2}{\alpha^2} + \frac{m^2}{\beta^2} + \frac{n^2}{\gamma^2} < \frac{p_0^2}{a^2 \pi^2}$$

und daher gleich der Anzahl solcher Punkte, die innerhalb des Ellipsoids mit der Gleichung

$$\frac{\xi^2}{\alpha^2} + \frac{\eta^2}{\beta^2} + \frac{\zeta^2}{\gamma^2} = \frac{p_0^2}{a^2 \pi^2}$$

liegen.

Das Volumen dieses Ellipsoids ist

$$\frac{4}{3} \frac{\alpha \beta \gamma}{\pi^2 a^3} p_0^3,$$

und das ist demnach die Zahl der Gruppen von Werten l, m, n für die $p < p_0$. Durch Differentiation findet man die Zahl der Gruppen, für die p innerhalb eines Gebietes von p bis $p + dp$ liegt,

$$(891) \quad \frac{4}{3} \frac{\alpha \beta \gamma}{\pi^2 a^3} p^2 dp.$$

460. Soweit haben wir es bloß mit abstrakten Lösungen der Gleichung (886) zu tun gehabt. Bevor wir diese Resultate auf ein bestimmtes Problem anwenden, müssen wir solche Lösungen entfernen, die nicht die Randbedingungen des gerade behandelten Problems befriedigen.

Bei einem akustischen Problem beschäftigen wir uns mit den Schwingungen eines gasförmigen Mediums; Φ ist das Geschwindigkeitspotential und die Randbedingung, die befriedigt werden muß, lautet so, daß $\partial \Phi / \partial n$ auf der ganzen Berandung verschwinden soll. Wenden wir dies auf das besondere betrachtete Volumen an, so verlangt das, daß $\partial \Phi / \partial x$ verschwinden soll, wenn $x = 0$ und wenn $x = \alpha$ ist und ähnliche Bedingungen müssen

für y und z erfüllt sein. Die Wirkung dieser Einschränkung besteht darin, die Lösung (887) für Φ_0 auf Glieder in A zu beschränken; alle Lösungen in $B, C, \dots H$ verschwinden, da sie nicht die Randbedingungen erfüllen. Es reduziert sich daher die vollständige Lösung (888) auf

$$(892) \quad \left\{ \begin{aligned} \Phi &= \sum \sum \sum \cos \frac{l \pi x}{\alpha} \cos \frac{m \pi y}{\beta} \cos \frac{n \pi z}{\gamma} \\ &\quad \left(A_{lmn} \cos p t + A'_{lmn} \frac{\sin p t}{p} \right). \end{aligned} \right.$$

Die Zahl der einzelnen freien Schwingungen beträgt nun bloß ein Achtel der vorhin berechneten, und das den Werten von p entsprechende Verteilungsgesetz wird nach Formel (891) lauten:

$$(893) \quad \frac{\alpha \beta \gamma}{2 \pi^2 a^3} p^2 d p.$$

461. Bei einem optischen oder einem Strahlungsproblem können wir annehmen, daß Φ eine der drei Komponenten der elektrischen oder der magnetischen Kraft sei. Der Eindeutigkeit halber nehmen wir an, daß Φ mit X , der x -Komponente der elektrischen Kraft, identisch sei.

Damit das System ein konservatives sei, muß die Möglichkeit dafür ausgeschlossen werden, daß Energie durch die Wände des Gefäßes hindurchdringe. Wir müssen uns daher diese Wände als vollkommen reflektierend und daher als vollkommene Leiter vorstellen. Die eine Randbedingung muß offenbar lauten, daß X an den Flächen $y = 0$, $y = \beta$ und $z = 0$, $z = \gamma$ verschwinden muß, und das verlangt, daß alle Glieder in Φ_0 [Gleichung (887)], die Kosinus von $m \pi y / \beta$ oder $n \pi z / \gamma$ enthalten, verschwinden müssen. Es bleibt daher die Lösung

$$(894) \quad \left\{ \begin{aligned} X &= \sum \sum \sum \cos \frac{l \pi x}{\alpha} \sin \frac{m \pi y}{\beta} \sin \frac{n \pi z}{\gamma} \\ &\quad \left(E_{lmn} \cos p t + E'_{lmn} \frac{\sin p t}{p} \right) \\ &+ \sum \sum \sum \sin \frac{l \pi x}{\alpha} \sin \frac{m \pi y}{\beta} \sin \frac{n \pi z}{\gamma} \\ &\quad \left(H_{lmn} \cos p t + H'_{lmn} \frac{\sin p t}{p} \right) \end{aligned} \right.$$

übrig.

Nach dem Muster dieses Ausdruckes von X können die Werte der übrigen Komponenten der elektrischen und magnetischen Kraft niedergeschrieben werden und man findet sofort, daß dann alle anderen Randbedingungen befriedigt sind¹⁾. Formel (894) enthält also die Lösung des Problems, sie enthält bloß den vierten Teil der Anzahl der Konstanten der allgemeinen Lösung (888), in der die Randbedingungen nicht berücksichtigt sind.

Die Formel (891), die das Verteilungsgesetz ausdrückte, bevor die Randbedingungen in Rechnung gezogen waren, muß demnach durch 4 dividiert werden, und wir erhalten daher als Verteilungsgesetz der Werte von p in dem optischen Problem

$$(895) \quad \frac{\alpha \beta \gamma}{\pi^2 a^3} p^2 dp.$$

462. Jeder Term der Lösung für Φ kann für sich allein bestehen und die Anzahl der einzelnen Terme wird demnach ebenso groß sein wie die Zahl der einzelnen freien Schwingungen. Wir bemerken, daß die Anzahl der freien Schwingungen im Äther [vgl. Formel (893)] doppelt so groß ist, wie in einem Gase. Dies hätte man voraussehen können aus dem Umstand, daß eine Schallwelle durch einen Vektor, nämlich die Verschiebung in der Fortschreitungsrichtung gegeben ist, eine Lichtwelle jedoch durch zwei Vektoren, die die Intensität und die Richtung der Fortpflanzung und der Polarisation bestimmen.

In einem elastischen festen Körper können beide Arten von Wellen gleichzeitig existieren. Wir haben eine normale Kompressionswelle analog einer Schallwelle, und eine tangentielle Verschiebungswelle analog einer Lichtwelle. Daher ist die Anzahl der einzelnen freien Schwingungen in einem elastischen, festen Medium gleich der Summe der entsprechenden Zahlen in einem Gase und im Äther. Es muß jedoch bemerkt werden, daß in einem elastischen festen Körper zwei verschiedene Fortpflanzungsgeschwindigkeiten bestehen, sagen wir a_1 für die Kompressionswellen und a_2 für die Verschiebungswellen.

463. In der erhaltenen Formel ist der Faktor $\alpha \beta \gamma$ das Volumen des eingeschlossenen Raumes als Faktor enthalten, so daß die Anzahl der freien Schwingungen pro Volumeneinheit unabhängig

¹⁾ Vgl. Jeans, *Electricity and Magnetism* (5. Aufl.), § 593.

vom Volumen des eingeschlossenen Raumes ist. Wir haben bloß bewiesen, daß dies für ein parallelepipedisches Volumen zutrifft, bei physikalischen Anwendungen jedoch wird die Wellenlänge der Schwingung stets sehr klein im Vergleich zu den Dimensionen des eingeschlossenen Raumes sein, so daß wir erwarten sollten, daß seine Gestalt ebenso unwesentlich sein wird wie seine Größe, wie wir gesehen haben. Daß das auch wirklich der Fall ist, wurde formal von Weyl¹⁾ bewiesen.

Fassen wir unsere Resultate zusammen, so finden wir, daß die Anzahl der freien Schwingungen pro Volumeneinheit in verschiedenen Medien durch die folgende Tabelle gegeben ist. Die erste Spalte enthält die Anzahl der Schwingungen, klassifiziert nach der Schwingungsfrequenz. Ist λ die Wellenlänge irgend einer Schwingung mit der Frequenz $p/2\pi$, so haben wir $\lambda = 2\pi a/p$, so daß $d\lambda = 2\pi a p^{-2} dp$. Transformieren wir die Veränderliche von p auf λ , so erhalten wir die entsprechenden Zahlen für Schwingungen, die nach der Wellenlänge klassifiziert sind, und diese sind in der letzten Spalte der Tabelle enthalten.

Medium	Schwingungen pro Volumeneinheit des Mediums, klassifiziert nach der	
	Frequenz $p/2\pi$	Wellenlänge λ
Gas	$\frac{p^2 dp}{2\pi^2 a^3}$	$4\pi\lambda^{-4} d\lambda$
Äther	$\frac{p^2 dp}{\pi^2 a^3}$	$8\pi\lambda^{-4} d\lambda$
Elastischer fester Körper	$\frac{p^2 dp}{\pi^2} \left(\frac{1}{2a_1^3} + \frac{1}{a_2^3} \right)$	$12\pi\lambda^{-4} d\lambda$

464. Bevor wir diesen Gegenstand verlassen, bemerken wir, daß in jedem beliebigen Medium die Zahl der freien Schwingungen pro Volumeneinheit mit Wellenlängen zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ (wo λ als groß im Vergleich mit dem Maßstab der Struktur des Mediums angenommen ist, wenn es grobkörnig ist und klein im Vergleich mit der Ausdehnung des Mediums) notwendigerweise die Gestalt

$$C\lambda^{-4} d\lambda$$

¹⁾ H. Weyl, Math. Annalen 71, 441 (1912). Siehe ferner Arbeiten desselben Autors: Journal für die reine und angewandte Mathematik 141, 1 und 163 (1912); 148, 177 (1913) und Rendiconti del Circolo Mat. di Palermo 39, 1 (1915).

haben muß, worin C eine numerische Konstante ist. Denn keine andere Formeltype wäre mit den physikalischen Dimensionen der eingeführten Größen verträglich.

Das ganze Problem reduziert sich demnach auf die Bestimmung des Faktors C , der offenbar von Medium zu Medium differieren kann. Für die drei bisher betrachteten Medien müssen die Werte von C in dem Verhältnis 1:2:3 stehen, und zwar aus den bereits festgestellten Gründen: in einem Gase gibt es nämlich bloß die eine Reihe longitudinaler Schwingungen, im Äther gibt es nur transversale Schwingungen, jedoch zwei unabhängige Transversalschwingungen, in den verschiedenen Polarisationssebenen für jede Longitudinalschwingung im Gase, und im elastischen festen Körper schließlich gibt es sowohl longitudinale als auch transversale Schwingungen.

Statistische Mechanik.

465. Wenn einmal die Anzahl der freien Schwingungen abgezählt worden ist, ist das Problem der Bestimmung der Energieverteilung in einem kontinuierlichen Medium außerordentlich einfach. Denn wir wissen aus der Dynamik des Mediums, die sich in der allgemeinen Gleichung (886) und ihrer Lösung (888) ausdrückt, daß jede Schwingung aus einer einfachen harmonischen Bewegung besteht, so daß, wenn Φ_1 die Koordinate irgend einer Schwingung darstellt, die entsprechende Energie die Gestalt

$$(896) \quad E_1 = \frac{1}{2} a_1 \dot{\Phi}_1^2 + \frac{1}{2} b_1 \Phi_1^2$$

haben wird, worin a_1 , b_1 Konstanten sind. Jede Schwingung trägt demnach zwei quadratische Glieder zu der Energie des ganzen Systems bei. Wir wollen annehmen, daß λ so klein sei, daß die Zahl der Schwingungen mit Wellenlängen zwischen λ und $\lambda + d\lambda$, nämlich $C\lambda^{-4}d\lambda$, eine große Zahl sei. Dann muß die Gesamtenergie der entsprechenden $2C\lambda^{-4}d\lambda$ quadratischen Glieder nach dem allgemeinen Gleichverteilungssatz der Energie (§ 100) gleich sein

$$(897) \quad CRT\lambda^{-4}d\lambda,$$

indem hier offenbar pro Schwingung die Energie den Betrag RT hat.

Setzt man hier den entsprechenden Wert für C ein, dann wird diese Formel die Energieverteilung nach der Wellenlänge in dem betrachteten Medium liefern.

Untersuchung über die Energie in einem Gase.

466. Wir haben bisher als Sitz der Wärmeenergie eines Gases die Molekularbewegung betrachtet, Formel (897) jedoch sieht sie als Energie von Schallwellenzügen an. Ähnlich denkt man sich gewöhnlich die Wärme eines festen Körpers als Kundgebung von Zufallsbewegungen der Moleküle, Formel (897) jedoch zeigt, daß sie ebenso als Energie von regulären elastischen Schwingungen des festen Körpers angesehen werden kann (vgl. § 3).

Bevor wir weiter vorgehen, wird es nützlich sein, eine etwas eingehendere Untersuchung der Beziehung zwischen diesen beiden sehr verschiedenen Möglichkeiten zu machen, die Energie eines Mediums zu betrachten. Der Einfachheit halber wollen wir uns bloß auf den Fall eines Gases beschränken.

Wir denken uns das ganze Volumen $\Omega = \alpha\beta\gamma$ des Gases in n parallelepipedische Zellen, jede vom Volumen ω eingeteilt, und zwar derart, daß ihre Kanten $\delta\alpha$, $\delta\beta$, $\delta\gamma$ zu den Kanten des großen Parallelepipedes parallel laufen, wobei wir δ hier als kleinen Bruchteil ansehen. Die Gesamtzahl der Zellen n ist also gleich $1/\delta^3$.

Die molekulare Anordnung in dem Gase ist aus den Untersuchungen des 3. Kapitel hinreichend bekannt. Die Moleküle sind auf die n Zahlen vollkommen nach dem Zufall verteilt, und jede Geschwindigkeitskomponente ist nach dem Maxwell'schen Gesetz verteilt.

Wir wollen zuerst die Anordnung der Lagen betrachten. Eine Anordnung, bei der die Moleküle in genau gleichen Abständen voneinander in irgend einer geometrischen Ordnung angebracht sind, ist offenbar eine mögliche Anordnung, sie ist jedoch für den Normalzustand nicht mehr typisch, als es eine Bewegung wäre, bei der jedes Molekül die gleiche Geschwindigkeit hätte. So ist auch eine Anordnung, bei der jede von den n Zellen, in die das Volumen eingeteilt ist, die gleiche Zahl N/n von Molekülen enthält, zwar möglich, sie ist jedoch nicht typisch für den Normalzustand.

Wie in § 45 wollen wir als typisch eine Anordnung ansehen, bei der

$$a_1, a_2, a_3, \dots, a_n,$$

die Zahlen der Moleküle in den entsprechenden Zellen, gegeben sind durch

$$(898) \quad a_1 = \frac{N}{n} + \alpha_1, \quad a_2 = \frac{N}{n} + \alpha_2 \text{ usw.},$$

worin die α im Vergleich mit den N/n klein sind und

$$(899) \quad \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n = 0.$$

Die s -te Zelle möge als Koordinaten desjenigen ihrer Punkte, der vom Ursprung am weitesten entfernt ist, $p\delta\alpha$, $q\delta\beta$, $r\delta\gamma$ haben, und a_s möge auch mit a_{pqr} bezeichnet werden.

Betrachten wir eine Anordnung, bei der die Verteilung der Moleküle derartig ist, daß in jeder Zelle

$$(900) \quad \alpha_{pqr} = \xi_{lmn} \cos lp\delta\pi \cos mq\delta\pi \cos nr\delta\pi,$$

worin ξ_{lmn} eine Konstante ist. Das ist keine typische Anordnung, denn sie enthält eine Regelmäßigkeit. Gehen wir längs irgend einer Geraden parallel zur x -Achse vor, so ändert sich $p\delta$ von 0 bis 1, so daß $\sin lp\delta\pi$ sich harmonisch ändert mit einer solchen Wellenlänge, daß l Halbperioden innerhalb der Länge α im Innern des Parallelepipeds sind. Analog ist die Anordnung in irgend einer Kette von Zellen parallel zur y -Achse harmonisch, wobei sich m Halbperioden innerhalb des Parallelepipeds befinden, und ähnlich für die z -Achse. Werden die Zellen klein gegen die Wellenlänge, so kann man $\cos lp\delta\pi$ ersetzen durch $\cos \frac{l\pi x}{\alpha}$ usw., woraus hervorgeht, daß Gleichung (900) eine Dichteverteilung in einer einzelnen freien Schwingung darstellt, so wie sie durch die Gleichung (892) bestimmt wird.

Im allgemeinen werden die Werte von α_{pqr} für die verschiedenen Zellen nicht die Gestalt (900) haben; welches jedoch immer die Werte von α_{pqr} sein mögen, stets können sie nach dem Fourierschen Lehrsatz als Summe einer Anzahl von Gliedern dieser Form ausgedrückt werden. Wir können daher annehmen, daß die allgemeinste typische Verteilung die Gestalt

$$(901) \quad \alpha_{pqr} = \sum_l \sum_m \sum_n \xi_{lmn} \cos lp\delta\pi \cos mq\delta\pi \cos nr\delta\pi$$

habe, worin die Summation sich von $l = 1$ bis $l = 1/\delta$ erstreckt, und ähnlich für m und n .

Wird wie früher die Wahrscheinlichkeit als Bruchteil des entsprechenden Phasenraumes gemessen, dann ist die Wahrscheinlich-

keit dafür, daß $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ die ihnen durch Gleichung (898) zugeordneten Werte besitzen, nach Gleichung (73) gleich Θ_α , das gegeben ist durch

$$\Theta_\alpha = n^{1/2n} (2\pi N)^{-1/2(n-1)} e^{-NK_\alpha},$$

worin [vgl. Gleichung (82)] gesetzt ist

$$(902) \quad NK_\alpha = \frac{1}{2} \frac{n}{N} \sum a_s^2.$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \dots$ innerhalb eines kleinen Gebietes $d\alpha_1, d\alpha_2, d\alpha_3$ liegen, wobei $d\alpha_1$ gegen N/n klein ist usw., ist daher gleich

$$(903) \quad \Theta_\alpha d\alpha_1 d\alpha_2 d\alpha_3 \dots$$

Formel (903) stellt das Gesetz der Verteilung der α und daher auch der a dar. Wir wollen nun die Variablen α gegen die ξ vertauschen, wobei die Beziehung zwischen den beiden Reihen von Veränderlichen der Gleichung (901) entspricht. Da diese Gleichungen linear sind, so haben wir ohne weiteres

$$d\alpha_1 d\alpha_2 \dots = \mathcal{A} d\xi_1 d\xi_2 \dots,$$

worin \mathcal{A} , der Transformationsmodul, eine Konstante ist.

Quadrieren wir die Gleichungen (901) und addieren entsprechende Seiten, so erhalten wir

$$(904) \quad \left\{ \begin{aligned} \sum_1^n \alpha^2 &= \sum_1^n \xi^2 \left(\sum_l \sum_m \sum_n \cos^2 l p \delta \pi \cos^2 m q \delta \pi \cos^2 n r \delta \pi \right) \\ &= \sum_1^n \frac{1}{8} \frac{1}{\delta^3} \xi^2 = \frac{1}{8} n \sum_1^n \xi^2, \end{aligned} \right.$$

so daß Gleichung (902) sich verwandelt in

$$NK_\alpha = \frac{1}{16} \frac{n^2}{N} (\xi_1^2 + \xi_2^2 + \dots).$$

Das Verteilungsgesetz (903) lautet nun

$$n^{1/2n} (2\pi N)^{-1/2(n-1)} \mathcal{A} e^{-\frac{n^2}{16N} (\xi_1^2 + \xi_2^2 + \dots)} d\xi_1 d\xi_2 \dots$$

Das Verteilungsgesetz lautet also für jedes ξ gleich, nämlich

$$C e^{-\frac{n^2 \xi^2}{16N}} d\xi,$$

worin C eine Konstante ist, und wir haben

$$(905) \quad \overline{\xi_1^2} = \overline{\xi_2^2} = \dots = \frac{8N}{n^2}.$$

Der nächste Schritt besteht darin, die potentielle Energie der Wellenzüge $\xi_1, \xi_2 \dots$ zu finden. Wenn p_0 der Gleichgewichtsdruck ist und s die Verdichtung ($\delta \rho / \rho$) in irgend einem Punkte bedeutet, dann ist die potentielle Energie gemessen aus der Gleichgewichts-anordnung

$$V = \frac{1}{2} p_0 \iiint s^2 dx dy dz = \frac{1}{2} p_0 \sum_1^n \left(\frac{\alpha n}{N} \right)^2 \omega.$$

Setzen wir für $\sum \alpha^2$ aus Gleichung (904) ein, so wird daraus

$$V = \frac{1}{16} p_0 \Omega \left(\frac{n}{N} \right)^2 (\xi_1^2 + \xi_2^2 + \dots) = \frac{1}{16} R T \frac{n^2}{N} (\xi_1^2 + \xi_2^2 + \dots),$$

und nun folgt aus Gleichung (905), daß der Mittelwert eines jeden Gliedes dieses Ausdruckes für V gleich $\frac{1}{2} R T$ ist.

Wir haben also gesehen, wie sich in dem typischen Normalzustand die zufällige Anordnung der Moleküle in bezug auf die Lagen in regelmäßige Wellenzüge auflösen läßt. Und wie wir nach der allgemeinen statistischen Mechanik erwarten sollten, sind die Amplituden dieser Wellen, wie man sieht, nach dem Maxwell'schen Gesetz verteilt, und die mittlere potentielle Energie einer jeden Welle ist $\frac{1}{2} R T$.

467. Die zufälligen Bewegungen der Moleküle können in ähnlicher Weise in Wellenzüge aufgelöst werden ¹⁾, das Endresultat dieser Entwicklung kann man aus den allgemeinen Prinzipien der Wellenbewegung voraussehen, die aussagen, daß die mittlere kinetische Energie jeder Welle gleich ihrer mittleren potentiellen Energie, und daher gleich $\frac{1}{2} R T$ sein muß.

468. Zusammenfassend können wir sagen, daß die potentielle Energie in einem Gase, die davon herrührt, daß die Moleküle nicht vollkommen gleichmäßig verteilt sind, als die potentielle Energie von Wellenzügen in der Form

$$2V = \beta_1 \Phi_1^2 + \beta_2 \Phi_2^2 + \dots$$

ausgedrückt werden kann, während die entsprechende kinetische Energie, die von den zufälligen Bewegungen der Moleküle herrührt, als kinetische Energie derselben Wellen in der Form

$$2T = \alpha_1 \dot{\Phi}_1^2 + \alpha_2 \dot{\Phi}_2^2 + \dots$$

ausgedrückt werden kann.

¹⁾ Wegen der Einzelheiten der wirklichen Entwicklung siehe Phil. Mag. 17, 239 (1909).

Ferner ist die mittlere Energie jedes Termes gleich groß und gegeben durch

$$\overline{\alpha_1 \dot{\Phi}_1^2} = \overline{\alpha_2 \dot{\Phi}_2^2} = \dots = \overline{\beta_1 \dot{\Phi}_1^2} = \overline{\beta_2 \dot{\Phi}_2^2} = \dots = \frac{1}{2h} = RT,$$

und daher muß der Mittelwert der Energie jeder Schwingung, sagen wir E_1 , die durch Gleichung (896) gegeben ist, ebenfalls gleich RT sein.

Eine ins einzelne gehende Untersuchung des Mechanismus der molekularen Energie führt also genau zu demselben Resultat, das wir in § 465 aus den allgemeinen Prinzipien der statistischen Mechanik erhalten hatten. Sie hat uns auch einen weiteren Einblick in die physikalische Bedeutung dieses Resultats geboten.

469. Wir gelangten zu der Formel (897), indem wir annahmen, daß λ klein sei, der Verkleinerung von λ ist jedoch außer im Falle eines vollkommen strukturlosen Mediums, infolge der Grobkörnigkeit des Mediums, eine Grenze gesetzt. So beträgt z. B. in einem Gase bei normalem Druck der Abstand benachbarter Moleküle ungefähr $3 \cdot 10^{-7}$ cm, so daß es sinnlos ist, eine Schallwelle in diesem Gase zu betrachten, deren Wellenlänge kleiner ist als $3 \cdot 10^{-7}$ cm. Stets jedoch wird es einen gewissen Bereich geben, sagen wir von λ_0 (klein) bis λ_1 (groß), innerhalb dessen die Formel (897) anwendbar ist.

Durch Integration finden wir, daß die Gesamtenergie der Wellen mit Wellenlängen zwischen diesen Grenzen gleich ist

$$\int_{\lambda = \lambda_0}^{\lambda = \lambda_1} CRT \lambda^{-4} d\lambda = \frac{1}{3} CRT \left(\frac{1}{\lambda_0^3} - \frac{1}{\lambda_1^3} \right).$$

Als grobe Annäherung können wir annehmen, daß λ_1^{-3} im Vergleich zu λ_0^{-3} zu vernachlässigen ist, und ferner, daß die Gesamtenergie des Mediums als Energie von Wellen mit Wellenlängen größer als λ_0 ausgedrückt werden kann, wo λ_0 eine mit dem Maßstab der Körnigkeit des Mediums vergleichbare Länge ist. Die Gesamtenergie pro Volumeneinheit des Mediums ist demnach

$$(906) \quad \frac{1}{3} CRT \lambda_0^{-3}.$$

Diese Energie stellt die potentielle und kinetische Energie der Wellenbewegung in dem Medium dar; sie zieht die innere Energie der Moleküle, falls eine solche vorhanden ist, nicht in

Rechnung. Bedeutet, wie üblich, β das Verhältnis der inneren Energie der Moleküle zu ihrer Translationsenergie, dann wird die Summe dieser zwei Energien, sagen wir E , gegeben sein durch

$$(907) \quad E = \frac{1}{3}(1 + \beta) CRT \lambda_0^{-3}.$$

Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen pro Volumeneinheit des Mediums ist jedoch gegeben durch

$$C_v \rho = \frac{1}{J} \frac{dE}{dT} = \frac{1}{3} \frac{R}{J} (1 + \beta) C \lambda_0^{-3} = 1,07 \cdot 10^{-24} \cdot (1 + \beta) C \lambda_0^{-3},$$

so daß der Wert von λ_0 für jedes Medium aus der Kenntnis der spezifischen Wärme gefunden werden kann.

So beträgt z. B. für Luft bei normalem Druck $C_v = 0,172$, $\rho = 0,00129$, $\beta = \frac{2}{3}$, $C = 4\pi$, so daß $\lambda_0 = 4,5 \cdot 10^{-7}$ cm ist. Dies ist mit der mittleren molekularen Distanz $3,3 \cdot 10^{-7}$ cm vergleichbar, wie es ja auch sein muß. Wäre der Maßstab der molekularen Struktur in einem Gase nicht bekannt gewesen, so hätte man ihn auf diese Weise grob bestimmen können.

470. Für ein vollkommen kontinuierliches oder strukturloses Medium können wir $\lambda_0 = 0$ annehmen. Das einzige strukturlose Medium, das wir betrachten müssen, ist der Lichtäther. Für diesen ist $C = 8\pi$, und das Gesetz der Verteilung der Strahlungsenergie [vgl. Formel (897)] wird lauten

$$(908) \quad 8\pi RT \lambda^{-4} d\lambda.$$

Nach der klassischen Mechanik ist dies die Formel, welche die Energieverteilung im Äther im Temperaturgleichgewicht bei der Temperatur T geben sollte. Sie sollte für alle Wellenlängen von den größten λ_1 , die mit den Dimensionen des Mediums vergleichbar sind, bis zu den aller kürzesten Wellenlängen erfüllt sein. Sie wurde zuerst von Lord Rayleigh¹⁾ im Jahre 1900 angegeben, der sie als eine bloß theoretische Formel behandelte, die vielleicht mit den Beobachtungen für sehr lange Wellen übereinstimmen könnte; es war jedoch keine Rede davon, daß man erwartet hätte, daß sie die Energieverteilung für alle Wellen darstellen sollte.

Setzt man $\lambda_0 = 0$, so zeigt Formel (906), daß die Energie eines strukturlosen Mediums unendlich groß sein müßte, mit Aus-

¹⁾ Siehe Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) **49**, 539 (1900); Nature **72**, 54, 243 (1905). Siehe auch J. H. Jeans, Phil. Mag. (6) **10**, 91 (1905).

nahme von $T = 0$, wodurch die spezifische Wärme C_v des Mediums unendlich groß ausfallen müßte. Schließen wir also den unmöglichen Fall eines Systems aus, das eine unendlich große Energie hat, so sehen wir, daß die Temperatur eines vollkommen strukturlosen Mediums unveränderlich gleich Null sein müßte. Immer, wenn ein Energieausgleich zwischen dem Medium und einem materiellen System, das sich in ihm befindet, stattfindet, muß das Medium Energie gewinnen, und der Rest des Systems muß stets Energie verlieren. Der Endzustand kann daher bloß ein solcher sein, bei dem die ganze Energie des materiellen Systems auf das Medium übertragen wurde und beide die Temperatur Null haben, ausgenommen den Fall, daß schon früher ein Zustand eingetreten ist, bei dem eine weitere Übertragung von Energie nicht stattfinden kann.

Wir sehen, daß die Anwesenheit eines derartigen Mediums zu genau denselben Resultaten führt, wie wir sie schon früher im 5. Kapitel (§ 84) unter der Annahme erhalten hatten, daß sich der Energieverlust des Systems durch das Vorhandensein einer Zerstreuungsfunktion darstellen läßt. Wir sehen nun, daß sich die Anwesenheit eines kontinuierlichen Mediums mit einer unersättlichen Aufnahmefähigkeit für Energie, die von der unendlichen Anzahl von Freiheitsgraden herrührt, durch die Existenz einer Zerstreuungsfunktion genau darstellen läßt; ein Endzustand wird nur dann erreicht, wenn das materielle System nicht länger Energie auf das Medium übertragen kann.

471. Physikalische Illustrationen der eben entwickelten Ideen drängen sich jedem auf. Ein Pendel, das in einem geschlossenen und Luft enthaltenden Gefäß aufgehängt und in Bewegung gebracht wurde, wird so lange von seiner Schwingungsenergie verlieren, bis es zu Ruhe gekommen ist. Seine Energie wird absorbiert werden, indem es primär Wellen in der Luft erzeugt, letzten Endes können diese als äquivalent einer zufälligen Molekularbewegung angesehen werden. Strenggenommen ist die Luft nicht ein vollkommen kontinuierliches Medium, ihre Energieaufnahmefähigkeit ist nicht unendlich groß, woraus sich ergibt, daß das Pendel nicht vollkommen zur Ruhe kommen wird. In seinem Endzustand besitzt es eine gewisse sehr kleine Bewegung, von der Natur der Brownschen Bewegung und von einem Betrage,

der einem „Teilchen“ von seiner Größe entspricht, nämlich derart, daß ihre kinetische Energie im Mittel gleich der eines Moleküls der umgebenden Luft ist.

Ein weiteres Beispiel für diese Prinzipien findet man in dem am Schlusse des § 3 (S. 3) betrachteten Vorgang.

472. Wenn wir die Existenz eines Äthers zugrunde legen, so müssen ganz ähnliche Resultate für diesen Äther folgen, wenn wir die Annahme machen, daß die klassischen Gesetze der Dynamik befolgt werden. Alle Erfahrung auf diesem Gebiet weist darauf hin, daß, wenn ein Äther existiert, er keineswegs eine körnige Struktur besitzen kann. Selbst wenn der Äther eine Struktur hätte, so müßte sie sicherlich sehr viel feinkörniger sein als die eines Gases, und zwar müßte sie so feinkörnig sein, daß sie sich der Beobachtung vollständig entzogen hat. Wir sollten also erwarten, daß der Energieverlust eines materiellen Systems so lange andauert, bis seine ganze Energie auf den Äther übertragen worden ist.

Betrachten wir, um eine bestimmte Annahme zu machen, eine Eisenmasse, sagen wir bei 0°C , die ins Innere eines Hohlraumes gebracht worden ist, dessen Wände für Strahlung vollkommen undurchdringlich sind, so daß das Eisen und der Äther in dem Gefäß ein abgeschlossenes System bilden. Nach unseren theoretischen Resultaten sollte das Eisen ständig Energie verlieren, bis seine Temperatur bis nahe an den absoluten Nullpunkt gesunken ist und die ganze Energie des Systems in den Äther hinübergeflossen ist. Die experimentelle Erfahrung über den wirklichen Verlauf dieses Experiments zeigt jedoch mit beträchtlicher Sicherheit, daß sich schnell ein Endzustand einstellt, bei dem das Eisen annähernd bei 0°C bleibt und die Energieverteilung im Äther im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Materie ist. In diesem Zustand beträgt die Energiedichte des Äthers $3,93 \cdot 10^{-5}$ erg pro Kubikzentimeter, während die des Eisens von der Größenordnung $8 \cdot 10^9$ erg pro Kubikzentimeter ist. Der allergrößte Teil der Energie sitzt also in den verhältnismäßig wenigen Freiheitsgraden des Eisens, während nur ein winziger Bruchteil in die ungeheuer viel größere Zahl von Freiheitsgraden im Äther hineinwandert. Es scheint, daß nichts von der Art einer Gleichverteilung der Energie eintritt.

Hier sehen wir in der lebendigsten Weise den vollkommenen Widerspruch zwischen den Resultaten der Beobachtung und den aus der Annahme, daß ein Äther existiert und daß die klassischen Gesetze der Dynamik befolgt werden, abgeleiteten theoretischen Resultaten. Die folgende Entwicklung wird zeigen, daß der Widerspruch von den klassischen Gesetzen der Dynamik und nicht aus der angenommenen Existenz eines Äthers herrührt. Denn ohne anzunehmen, daß ein Äther überhaupt existiere, werden wir das Verteilungsgesetz der Strahlungsenergie (908) aus der klassischen Dynamik allein ableiten.

Die Strahlung eines Resonators.

473. Betrachten wir zunächst den Austausch von Energie zwischen einem materiellen Resonator, wie z. B. einem Hertzschen Oszillator, und einem ihn umgebenden Strahlungsfeld.

Wir wollen den Resonator als ein dynamisches System ansehen, das die klassischen Gesetze befolgt. Seine kinetische und potentielle Energie mögen die Gestalt

$$\begin{aligned} 2L &= a \dot{\Phi}^2, \\ 2V &= b \Phi^2 \end{aligned}$$

haben, worin a und b Konstanten sind. Wenn der Resonator frei von äußeren Störungen schwingt, so lautet seine Bewegungsgleichung

$$(909) \quad a \ddot{\Phi} + b \Phi = 0$$

und die Lösung dieser Gleichung lautet

$$(910) \quad \Phi = A \cos pt + B \sin pt,$$

wo A , B Konstanten sind und p so gewählt ist, daß $ap^2 = b$ ist.

Für eine Bewegung, die durch äußere Einwirkungen beeinflußt ist, so wie z. B. die Wechselwirkung mit dem angenommenen Strahlungsfeld, wird die Bewegungsgleichung die Form

$$(911) \quad a \ddot{\Phi} + b \Phi = U$$

haben.

Der Wert von U während irgend eines Intervalls $t = 0$ bis $t = \tau$ kann nach dem Fourierschen Lehrsatz in der Form

$$(912) \quad U = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} (F_q \cos qt + G_q \sin qt) dq$$

ausgedrückt werden, worin die Koeffizienten F_q , G_q gegeben sind durch

$$(913) \quad F_q = \int_{t'=0}^{t'=\tau} U_{t'=t'} \cos qt' dt', \quad G_q = \int_{t'=0}^{t'=\tau} U_{t'=t'} \sin qt' dt'.$$

Die allgemeine Lösung der Gleichung (911) läßt sich sofort angeben. Nehmen wir an, daß in irgend einem Zeitpunkt $t = 0$ die Werte von Φ und $\dot{\Phi}$ ebenso lauten würden wie dann, wenn die Koordinate Φ die durch Gleichung (910) ausgedrückte freie harmonische Schwingung beschreiben würde. Der von $t = 0$ bis $t = dt$ wirkende Impuls $U dt$ stößt eine zusätzliche freie Schwingung von der Anfangselongation Null und der Anfangsgeschwindigkeit $U dt/a$ an. Die Elongation dieser zusätzlichen Schwingung in irgend einem späteren Zeitpunkt ist daher gleich $\frac{U dt}{ap} \sin pt$.

Setzen wir alle diese Schwingungen mit der ursprünglichen Schwingung, die durch Gleichung (910) ausgedrückt wird, zusammen, so erhalten wir für die im Zeitpunkt $t = \tau$ beschriebene Schwingung die wohlbekannte Lösung¹⁾

$$(914) \quad \Phi = A \cos pt + B \sin pt + \frac{1}{ap} \int_{t'=0}^{t'=\tau} U_{t'=t'} \sin p(t-t') dt',$$

und das kann gemäß den Gleichungen (913) in der Form

$$\Phi = \left(A - \frac{G_p}{ap} \right) \cos pt + \left(B + \frac{F_p}{ap} \right) \sin pt$$

geschrieben werden.

Die Energie dieser Schwingung ist

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}(a \dot{\Phi}^2 + b \Phi^2) &= \frac{1}{2}b \left[\left(A - \frac{G_p}{ap} \right)^2 + \left(B + \frac{F_p}{ap} \right)^2 \right] \\ &= \frac{1}{2}b(A^2 + B^2) + p(BF_p - AG_p) + \frac{1}{2a}(F_p^2 + G_p^2). \end{aligned}$$

Das erste Glied $\frac{1}{2}b(A^2 + B^2)$ ist offenbar die Schwingungsenergie zur Zeit $t = 0$, so daß die übrigen Glieder die von dem Resonator aus dem Strahlungsfeld in dem Intervall von $t = 0$ bis $t = \tau$ erworbene Energie darstellen. Zur Zeit $t = 0$ ist $\Phi = A$ und $\dot{\Phi} = pB$. Sowohl Φ als auch $\dot{\Phi}$ können ebenso-

¹⁾ Rayleigh, Theory of Sound I, § 66.

gut positiv wie negativ werden, so daß bei der Mittelbildung über viele Resonatoren die Mittelwerte von A und B gleich Null sein werden. So wird also das letzte Glied

$$(915) \quad \frac{1}{2a} (F_p^2 + G_p^2)$$

den mittleren Betrag der von dem Resonator aus dem Strahlungsfeld in dem Intervall von $t = 0$ bis $t = \tau$ absorbierten Energie darstellen.

Nehmen wir an, daß die Kraft U aus einer elektrischen Kraft Z in irgend einer Richtung entsteht, dann können wir $U = cZ$ ansetzen, wo c eine Konstante ist. Wir nehmen ferner an, daß sich die Strahlungsenergie pro Volumeneinheit in Wellen von verschiedener Frequenz auflösen lasse, gemäß

$$\int_{q=0}^{q=\infty} E_q dq.$$

Dann wird der Mittelwert von Z^2 $4/3 \pi$ mal so groß sein als diese gesamte Strahlungsenergie, und der Mittelwert von U^2 zwischen 0 und τ wird gleich sein c^2 -mal dem Mittelwert von Z^2 . Demnach haben wir

$$(916) \quad \frac{1}{\tau} \int_{t=0}^{t=\tau} U^2 dt = 4/3 \pi c^2 \int_{q=0}^{q=\infty} E_q dq.$$

Nach einem bekannten Lehrsatz von Lord Rayleigh¹⁾ gilt jedoch, wenn U durch die Entwicklung (912) gegeben ist,

$$(917) \quad \frac{1}{\tau} \int_{t=0}^{t=\tau} U^2 dt = \frac{1}{\pi \tau} \int_{q=0}^{q=\infty} (F_q^2 + G_q^2) dq.$$

Die Gleichungen (916) und (917) drücken beide die spektroskopische Zerlegung des Mittelwertes von U^2 aus, so daß die Bestandteile in den beiden Gleichungen gleich sein müssen, also

$$\frac{1}{\pi \tau} (F_q^2 + G_q^2) = 4/3 \pi c^2 E_q.$$

Nun folgt für den mittleren Betrag der Energieabsorption durch den Resonator nach der Formel (915)

$$(918) \quad \frac{1}{2a\tau} (F_p^2 + G_p^2) = \frac{2}{3} \frac{\pi^2 c^2}{a} E_p.$$

¹⁾ Phil. Mag. (5) 27, 466.

474. Als nächstes untersuchen wir den mittleren Betrag der Energiestrahlung von einem Resonator. Nehmen wir an, daß der Strahlungsmechanismus elektrisch sei, dann können wir den mittleren Betrag der Strahlungsemission in dem Intervall von $t = 0$ bis $t = \tau$ in einer der beiden äquivalenten Formen

$$\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} C \ddot{\Phi}^2 dt = -\frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} C \dot{\Phi} \ddot{\Phi} dt$$

ansetzen, worin C eine Konstante ist. Die Formel auf der linken Seite stellt den Ausdruck von Larmor, die Formel auf der rechten Seite den Ausdruck von Lorentz für die Strahlung dar.

Setzen wir für $\ddot{\Phi}$ aus Gleichung (911) ein, so wird aus der rechtsstehenden Formel

$$-\frac{C}{a\tau} \int_0^{\tau} \dot{\Phi} (\dot{U} - b \dot{\Phi}) dt.$$

Mit Benutzung der Werte für Φ und \dot{U} , gemäß den Gleichungen (910) und (912), finden wir sofort im Mittel über alle Resonatoren

$$\int_0^{\tau} \dot{\Phi} \dot{U} dt = 0,$$

so daß der Mittelwert des Betrages der Energieemission gleich ist

$$\frac{C}{a\tau} \int_0^{\tau} b \dot{\Phi}^2 dt = \frac{C}{a} \overline{b \dot{\Phi}^2} = \frac{C p^2}{a} \overline{a \dot{\Phi}^2}.$$

475. Besteht ein stationärer Gleichgewichtszustand zwischen den Resonatoren und dem Strahlungsfeld, dann muß die Größe der Emission gleich der Größe der in Formel (918) erhaltenen Absorption sein. Vergleichen wir diese Ausdrücke, so erhalten wir

$$(919) \quad E_p dp = \frac{3}{2} \frac{C}{\pi^2 c^2} \overline{a \dot{\Phi}^2} p^2 dp,$$

wodurch sich die Verteilung der Strahlungsenergie im stationären Zustand darstellt.

Wie auch immer der Mechanismus des Resonators beschaffen sein möge, so können wir, vorausgesetzt, daß er die Gesetze der klassischen Mechanik befolgt, setzen

$$(920) \quad \overline{a \dot{\Phi}^2} = RT,$$

und wir sehen, daß der Wert von E_p nach Formel (919) bloß von den Größen C und c abhängt, die wiederum zwar von der Struktur, nicht aber von der Bewegung des Resonators abhängen.

Für einen Hertzschen Oszillator ist $C/c^2 = \frac{2}{3V^3}$, worin V die Lichtgeschwindigkeit ist, und Formel (919) nimmt die Gestalt

$$(921) \quad E_p dp = \frac{RT}{\pi^2 V^3} p^2 dp$$

an.

Transformieren wir das auf Wellenlängen mit Hilfe der Beziehung $p\lambda = 2\pi V$, so wird daraus

$$(922) \quad E_\lambda d\lambda = 8\pi RT\lambda^{-4} d\lambda.$$

Das ist mit dem Resultat identisch, das wir in § 470 unter der Annahme der Existenz eines materiellen Äthers erhalten hatten. In der Tat können wir sehen, daß eine derartige Übereinstimmung vorhanden sein muß, da die Kräfte, welche es bewirken, daß einem Resonator Energie zugeführt oder entzogen wird, genau die gleichen sind wie die, welche im Falle des Vorhandenseins eines materiellen Äthers tätig wären, stets unter der Voraussetzung, daß die klassischen Gesetze der Dynamik befolgt werden.

Besteht der Resonator aus einem einzelnen freien Elektron, das imstande ist, harmonische Schwingungen von der Frequenz $p/2\pi$ auszuführen, so haben wir $c = e$ und $C = \frac{2}{3}e^2/V^3$, so daß die Energieverteilung wiederum durch die Gleichungen (921) und (922) gegeben ist.

Strahlung von freien Elektronen.

476. Die Energieverteilung, die wir bei anderen Strahlungsmechanismen erwarten können, läßt sich im einzelnen in ähnlicher Weise durchrechnen, solange jedoch dieser Mechanismus durch die Gesetze der gewöhnlichen klassischen Mechanik beherrscht wird, kann notwendigerweise immer nur dasselbe Resultat herauskommen, nämlich das, welches durch die allgemeine dynamische Theorie des § 470 geliefert und das durch die Gleichung (922) ausgedrückt wird. Die folgenden Fälle sind von Interesse.

Wenn freie Elektronen ihren Weg durch die Zwischenräume in einem festen Körper suchen, dann bestehen die Kräfte, denen

sie unterworfen sind, in Beschleunigungen, die wiederum gemäß der klassischen Mechanik von einer Strahlungsemission begleitet sein müssen. Ein stationärer Zustand wird dann erreicht sein, wenn die in dieser Weise ausgesendete Strahlung genau gleich der durch die Materie absorbierten ist. Das Problem der Bestimmung des stationären Zustandes wurde zuerst von Lorentz¹⁾ betrachtet, der gezeigt hat, daß die Energieverteilung für Wellen mit großer Wellenlänge sich durch die Formel (922) ausdrücken muß. Dieselbe Frage wurde später vom Verfasser behandelt²⁾, der nach einer anderen Methode das Ergebnis von Lorentz bestätigte und zeigte, daß man es auf Wellen aller Wellenlängen ausdehnen kann.

Eine Anzahl von freien Elektronen, die sich in einem Strahlungsfeld bewegen, wird, ganz unabhängig von vorhandener Materie, Energie sowohl emittieren als auch absorbieren. Ein stationärer Zustand wird sich einstellen, wenn für jede Wellenlänge die von den Elektronen absorbierte Strahlung statistisch gleich ist der von ihnen emittierten. Es läßt sich zeigen³⁾, daß, wenn die klassische Mechanik gilt, ein Endzustand nur dann erreicht wird, wenn die Energieverteilung im Äther der Gleichung (920) entspricht.

477. Die Ergebnisse der § 472 bis 476 geben einen bündigen Beweis dafür, daß ein stationärer Gleichgewichtszustand zwischen Materie und Strahlungsenergie, mag man nun die Existenz eines Äthers annehmen oder nicht, nur dann erreicht werden kann, wenn das Gesetz der Verteilung der Strahlungsenergie, ausgedrückt durch die Wellenlängen, der Formel (922) entspricht, nämlich

$$(923) \quad 8 \pi R T \lambda^{-4} d \lambda.$$

Daraus folgt, wie wir bereits gesehen haben, daß die Temperatur der Materie Null sein muß, es kann kein Gleichgewicht zwischen Materie und Strahlungsenergie bestehen, bis nicht die Materie alle ihre Energie durch Strahlung verloren hat.

¹⁾ On the Emission and Absorption by Metals of Rays of great wavelength, Koninklijke Akad., van Wetenschappen, Amsterdam, April 24, 1903.

²⁾ The Motion of Electrons in Solids, Phil. Mag. 17, 773 (1909); ebenda 18, 209 (1909).

³⁾ Phil. Mag. 27, 14 (1914), oder J. H. Jeans, Report on Radiation and the Quantum Theory, S. 14 (1914).

Das ist der Schluß, zu dem man durch die Untersuchung des Strahlungsproblems auf Grund des klassischen Systems der Dynamik gelangt; diese Voraussage ist jedoch so grundverschieden von dem, was man in Wirklichkeit beobachtet, daß wir genötigt sind, die klassische Mechanik zu verlassen oder wenigstens zu modifizieren.

17. Kapitel.

Strahlung und Quantentheorie.

Die Thermodynamik der Strahlung.

478. Im letzten Kapitel haben wir gefunden, daß das System der klassischen Mechanik bei seiner Anwendung auf Strahlungsprobleme zu einer Lösung führt, die, wie wir bewiesen haben, in krassem Gegensatz mit der Erfahrung steht. Wir werden das vorliegende Kapitel damit beginnen, daß wir einen anderen Weg auseinandersetzen, das Problem in Angriff zu nehmen. Dieser wird sich bloß auf allgemeinen thermodynamischen Prinzipien aufbauen, und wir bemerken, daß wir dabei keine Annahme in bezug auf die Existenz oder Nichtexistenz eines Äthers zu machen brauchen.

Wir betrachten einen Hohlraum von beliebiger Gestalt, dessen Wände für jede Art von Energie undurchdringlich sind, und daher speziell auch für Strahlung. Er möge eine gewisse Menge erwärmter Materie enthalten, die offenbar den Hohlraum mit Strahlungsenergie erfüllen wird, und es möge schließlich ein Endzustand erreicht werden, bei dem die Materie sich auf der Temperatur T befindet. Da es in diesem Zustand keinen Energieverlust gibt, behält jedes Stück von Materie im Innern des Hohlraums seine Temperatur unbeschränkt, so daß der Energiebetrag, den es durch Strahlungsabsorption gewinnt, dem Betrag, den es durch Strahlungsemission verliert, genau das Gleichgewicht halten muß. Betrachten wir zwei Stücke Materie A und B , so sehen wir sofort, daß der Energiestrom, der von A nach B fließt, genau gleich dem von B nach A fließenden sein muß. Daher kommen wir zu der Vorstellung eines zur Materie von der Temperatur T gehörenden Energiestromes, der nur von T , nicht aber

von anderen Größen abhängt, die in der Struktur der Materie enthalten sind. Daraus folgt, daß die Dichte der Strahlungsenergie im Innern des Hohlraums eine Funktion von T allein sein wird ¹⁾.

Das Stefansche Gesetz.

479. Wir nehmen an, daß es möglich sei, das Volumen des Hohlraums zu vergrößern oder zu verkleinern, beispielsweise etwa so, daß eine von den Wänden zum Teil aus einem verschiebbaren Stempel besteht. Wir betrachten eine Veränderung, bei der das Gesamtvolumen des Hohlraums von v auf $v + dv$ vergrößert wird, und nehmen an, daß die Menge der Materie in dem Hohlraum so klein sei, daß ihre Wärmeenergie vollständig vernachlässigt werden kann.

Die Energiegleichung für die Strahlungsenergie im Innern des Hohlraums kann in derselben Weise hingeschrieben werden wie für ein Gas in § 224. Ist E die Strahlungsenergie pro Volumeneinheit im Innern des Hohlraums, so sehen wir sofort, daß die Gleichung lautet [vgl. Gleichung (447)]:

$$(924) \quad dQ = d(Ev) + pdv,$$

worin p nun den Druck bedeutet, der auf den Stempel durch den Äther im Innern des Hohlraums ausgeübt wird, und daher gleich dem Strahlungsdruck ist, der der Strahlungsenergie E pro Volumeneinheit entspricht.

Nehmen wir an, daß der zweite Hauptsatz der Thermodynamik gelte, so muß dQ/T ein vollständiges Differential sein, worin sich dQ auf die Energieänderung bei irgend einem reversiblen Prozeß bezieht. Ein solcher Prozeß wird darin bestehen, daß sich das Volumen v und die Temperatur T ändern, während die Strahlungsenergie stets im Gleichgewicht mit der Temperatur T der Materie bleibt. Für eine derartige Änderung ist

$$(925) \quad d\Phi = \frac{dQ}{T} = \frac{d(Ev)}{T} + \frac{p}{T}dv = \left(\frac{E+p}{T}\right)dv + \frac{v}{T}dE,$$

und das wird ein vollständiges Differential sein, wenn

$$\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{E+p}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{v}{T}\right) = \frac{1}{T}$$

erfüllt ist.

¹⁾ Eine eingehendere Besprechung des Gegenstandes dieser Abteilung findet man in fast jedem Lehrbuch der Wärmelehre. So z. B. Poynting und Thomsons „Heat“, Kap. XV, oder Prestons „Heat“ (2. Aufl.) Kap. VI, 5. Abteilung.

Der Wert, den man dem Strahlungsdruck p zuschreiben muß, ist sowohl aus der Theorie als auch aus dem Experiment bekannt. Da wir annehmen müssen, daß die nun betrachtete Energie gleichmäßig nach allen Richtungen im Raume gestreut wird, muß der Druck pro Flächeneinheit gleich einem Drittel der Energie pro Volumeneinheit sein. Setzen wir $p = \frac{1}{3} E$, so wird aus der obigen Gleichung

$$\frac{dE}{E} = 4 \frac{dT}{T}.$$

Das Integral davon lautet

$$(926) \quad E = a T^4,$$

wo a eine Konstante ist.

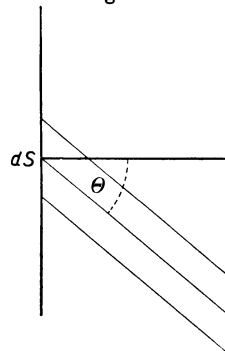
Das durch diese Gleichung ausgedrückte Gesetz ist allgemein als das Stefansche Gesetz bekannt, da es als empirisches Gesetz von Stefan im Jahre 1879¹⁾ ausgesprochen worden ist. Ein theoretischer Beweis, der dem oben angegebenen ähnlich ist, wurde von Boltzmann im Jahre 1884²⁾ veröffentlicht, nach einer zuerst von Bartoli³⁾ entwickelten Methode. Man findet, daß das Stefansche Gesetz gut mit dem Experiment übereinstimmt⁴⁾, obschon die experimentelle Bestimmung des absoluten Wertes der Konstanten a eine recht schwierige Aufgabe ist.

Ist dS irgend ein Oberflächenelement eines vollkommenen Strahlers, dann sieht man leicht, daß der Strom von Strahlung durch dieses Element in solchen Richtungen, die innerhalb eines schmalen Kegels mit dem festen Öffnungswinkel $d\omega$ liegen, dessen Achse einen Winkel Θ mit der Normalen auf die Oberfläche einschließt, gleich ist

$$Ca T^4 dS \cos \Theta \frac{d\omega}{4\pi}.$$

Ersetzen wir $d\omega$ durch $\sin \Theta d\Theta d\Phi$ und integrieren nach Φ von $\Phi = 0$ bis $\Phi = 2\pi$ und nach Θ von $\Theta = 0$ bis $\Theta = \frac{1}{2}\pi$,

Fig. 24.



¹⁾ Wiener Sitzungsber. (2) 79, 391 (1879).

²⁾ Wied. Ann. 22, 291 (1884).

³⁾ Sopra i movimenti prodotti dalla luce e dal calore (La Monnier, Florenz 1876).

⁴⁾ Siehe z. B. Winkelmanns Handbuch d. Physik III (Wäme), S. 374.

dann finden wir für die Gesamtstrahlung von dem Oberflächen-element dS in der Zeiteinheit

$$Ca T^4 dS \int_0^{\frac{1}{2}\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\sin \Theta \cos \Theta d\Theta d\Phi}{4\pi} = \frac{1}{4} Ca T^4 dS.$$

Dies können wir gleich $\sigma T^4 dS$ setzen, worin

$$(927) \quad \sigma = \frac{1}{4} Ca.$$

Die Feststellung, daß die Strahlung von einem vollkommen reflektierenden Körper bei der Temperatur T gleich σT^4 pro Flächeneinheit und Zeiteinheit ist, bildet eine andere Ausdrucksweise für das Stefansche Gesetz. Es ist üblich, die Größe σ durch einen direkten Versuch und dann daraus den Wert von a aus der Beziehung (927) abzuleiten.

Coblentz¹⁾ und Millikan²⁾ benutzen sehr verschiedene Methoden und ordnen übereinstimmend der Konstanten a den Wert

$$\sigma = 5,72 \cdot 10^{-5} \text{ erg. cm}^{-2} \text{ Grad}^{-4}$$

zu, woraus sich mit Benutzung des Wertes von Michelson³⁾ $C = 2,997 \cdot 10^{10}$ ergibt

$$a = 7,64 \cdot 10^{-15} \text{ C. G. S. (Zentigrade) Einheiten}^4).$$

Der Wert von E bei 0°C ($T = 273,1$) beträgt demnach

$$a T_0^4 = 4,25 \cdot 10^{-5} \text{ erg/cm}^3.$$

Das Wiensche Verschiebungsgesetz.

480. Wien⁵⁾ hat gezeigt, wie man diese thermodynamische Überlegung dahin ausdehnen kann, daß sie nicht bloß die Ge-

¹⁾ Phys. Rev. 7, 694 (1916). Siehe auch Scientific Papers of the Bureau of Standards, Washington, Nr. 357 und 360 (1920).

²⁾ Phil. Mag. 34, 16 (1917).

³⁾ Astrophys. Journ. 60, 260 (1924).

⁴⁾ Frühere Bestimmungen des Wertes von a ergaben beträchtlich niedrigere Werte, so $7,06 \cdot 10^{-15}$ [Kurlbaum, Wied. Ann. 65, 746 (1898)]; $7,0 \cdot 10^{-15}$ (Bauer und Moulin, Compt. Rend. 1910); $7,10 \cdot 10^{-15}$ [Valentiner, Ann. d. Phys. 31, 275 (1910)]. Bezüglich einer allgemeinen Besprechung der experimentellen Werte siehe W. W. Coblentz, Journ. of the Optical Soc. of America 8, 11 (1924).

⁵⁾ Berl. Sitzungsber., 9. Febr. 1893; Wied. Ann. 52, 156 (1894), und 58, 662 (1896). Der vorliegende Beweis weicht von den Wienschen in einigen wichtigen Punkten ab.

samtenergie E bei der Temperatur T liefert, sondern auch einiges über die Verteilung dieser Energie über die Wellenlängen kennen lehrt.

Wir betrachten eine Veränderung, die wir als adiabatisch bezeichnen können, nämlich eine solche, bei der sich das Volumen des Hohlraums ändert, ohne daß Energie ein- oder austritt. Um eine solche Änderung zu untersuchen, setzen wir in Gleichung (924) $dQ = 0$ und erhalten

$$d(Ev) = -p dv = -\frac{1}{3} E dv.$$

Das Integral davon lautet, wie man ohne weiteres findet,

$$Ev^{4/3} = \text{const}$$

oder, da E proportional zu T^4 ist,

$$(928) \quad Tv^{1/3} = \text{const}.$$

Diese Gleichung drückt das adiabatische Gesetz für die Strahlung aus, so wie Gleichung (475) das entsprechende Gesetz für ein Gas ausgesprochen hat.

Die Gleichung (928) zeigt, daß eine Änderung des Volumens v auch die Temperatur der Strahlungsenergie verändern muß. Die Verteilung dieser Energie über die Wellenlängen muß ebenfalls geändert werden. Um den Mechanismus zu verstehen, durch den diese Änderung zustande kommt, betrachten wir einen einzelnen Strahl von der Wellenlänge λ . Dieser wird immer und immer wieder an den Wänden des Hohlraums reflektiert werden, und unter diesen Reflexionen muß eine gewisse Anzahl an dem bewegten Stempel erfolgen. Bei jeder solchen Reflexion muß die Wellenlänge des Lichtstrahls sich nach dem Dopplerschen Prinzip ändern. Ist die Bewegung des Stempels genügend langsam, so wird jeder Strahl den Stempel gleich oft treffen, und da die Bedingungen der Reflexion im Mittel für jeden Strahl gleich sein werden, muß die ganze Strahlung, die ursprünglich die Wellenlänge λ besaß, schließlich in Strahlung von einer neuen Wellenlänge λ' verwandelt werden.

Aus dem Dopplerschen Prinzip folgt, daß das Verhältnis λ/λ' bloß von den Bewegungen der Wände des Hohlraums abhängen kann und daher für alle Wellenlängen gleich sein muß.

Während die Volumenänderung des Hohlraums vor sich geht, kann es keinen Energietransport zwischen den verschiedenen Be-

standteilen der ursprünglichen Strahlung geben. Jeder Bestandteil wird seine Farbe verändern, seine Energie jedoch kann er nicht verändern. Nichtsdestoweniger muß die Endverteilung der Strahlungsenergie, nachdem die Volumenänderung stattgefunden hat, selbst in thermodynamischem Gleichgewicht bei einer gewissen neuen Temperatur T' stehen.

Denn wäre das nicht der Fall, dann wäre es möglich, die neue Strahlung in Wechselwirkung mit einem unendlich kleinen Teil von Materie treten zu lassen, und dies würde in einem Energieausgleich zwischen den verschiedenen Bestandteilen der Strahlung so lange bestehen, bis ein thermodynamisches Gleichgewicht erreicht ist. Die Entropie der Strahlung müßte bei diesem Prozeß notwendigerweise wachsen. Es seien Φ , Φ' die Entropien vor und nach der Volumenänderung und $\Phi' + \delta$ die Entropie, nachdem das thermodynamische Gleichgewicht eingetreten ist, wobei δ positiv ist. Das Volumen des Hohlraums werde nun wieder auf seinen ursprünglichen Wert v gebracht. Die Entropieänderung muß nach Gleichung (925) gleich sein $\Phi - \Phi'$, so daß die Entropie zum Schluß gleich $\Phi + \delta$ sein muß. Nun ist aber nach der Hypothese Φ der größte Wert, den die Entropie bei dieser Temperatur annehmen kann, so daß δ , das nicht negativ sein kann, gleich Null sein muß. Es muß also die komprimierte Strahlung selbst im thermodynamischen Gleichgewicht bei einer neuen Temperatur T' gewesen sein.

Daraus folgt nun, daß das Verhältnis der Wellenlängenänderung λ/λ' bloß von den Volumina und Temperaturen vor und nach der Änderung abhängen kann. Die Temperaturen sind nun aber mit den Volumina durch die Beziehung (928) verknüpft, so daß wir uns λ/λ' als von v und v' allein abhängig denken können. Daraus folgt aus Dimensionsgründen

$$(929) \quad \frac{\lambda}{\lambda'} = \left(\frac{v}{v'}\right)^n,$$

die Bestimmung des Wertes von n bedarf jedoch einer eingehenderen Untersuchung der Bewegung.

Es möge die Strahlung mit Wellenlängen zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ den Betrag $E_\lambda d\lambda$ pro Volumeneinheit haben. Dann ist die Energie dieser Wellenlänge, die auf eine Fläche dS eines

sich bewegenden Stempels in der Zeit dt auffällt, wenn ihre Richtung innerhalb eines schmalen Kegels vom Öffnungswinkel $d\omega$ liegt, gleich

$$CE_\lambda d\lambda dS \cos \Theta \frac{d\omega}{4\pi} dt,$$

worin Θ der Winkel zwischen der Achse dieses Kegels und der Normalen auf die Oberfläche des Stempels ist (vgl. Fig. 24). Ist u die Geschwindigkeit des Stempels, so erfährt diese Energie gemäß dem Dopplerschen Prinzip eine Änderung der Wellenlänge $\delta\lambda$, so daß

$$\frac{\delta\lambda}{\lambda} = \frac{2u \cos \Theta}{C}.$$

Daher beträgt die mittlere Änderung der Wellenlänge, die in der Zeit dt die gesamte Energie $v E_\lambda d\lambda$ erfährt, deren Wellenlängen zwischen λ und $\lambda + d\lambda$ liegen,

$$\frac{dt dS}{v E_\lambda d\lambda} \iint \frac{2\lambda u \cos \Theta}{C} CE_\lambda d\lambda \cos \Theta \frac{d\omega}{4\pi},$$

worin die Integration nach $d\omega$ über alle Richtungen zu erstrecken ist, die eine Strahlung darstellen, welche auf die Fläche dS auffällt. Ersetzen wir $d\omega$ durch $\sin \Theta d\Theta d\Phi$ und integrieren von $\Phi = 0$ bis 2π und von $\Theta = 0$ bis $\frac{1}{2}\pi$, so finden wir, daß im Mittel die Änderung der Wellenlänge, die die Strahlung von der Wellenlänge λ erleidet, gleich ist

$$\frac{1}{3v} \lambda u dS dt.$$

Das ist das Ergebnis, das durch Reflexion von bloß einem kleinen Flächenelement eines einzigen bewegten Stempels hervorgerufen wird. Um den Gesamteffekt auf die Wellenlänge zu erhalten, müssen wir über die ganze Fläche der sich bewegenden Wände integrieren und erhalten für die mittlere Änderung der Wellenlänge

$$\delta\lambda = \frac{1}{3v} \lambda dt \sum \iint u dS.$$

Bezeichnen wir die Änderung des Volumens in der Zeit dt mit δv , dann haben wir

$$\delta v = dt \sum \iint u dS,$$

so daß die mittlere Änderung der Wellenlänge $\delta \lambda$ gegeben ist durch

$$\delta \lambda = \frac{\lambda}{3v} \delta v.$$

Wir sehen nun, daß der Wert von n in Gleichung (929) gleich $1/3$ sein muß, so daß die Gleichung die Gestalt

$$\frac{\lambda}{\lambda'} = \left(\frac{v}{v'}\right)^{1/3}$$

annimmt.

Kombinieren wir das mit der Gleichung (928), so erhalten wir (930)

$$\lambda T = \lambda' T',$$

so daß λT für jeden Bestandteil der Strahlung bei allen Änderungen von Volumen und Temperatur konstant bleibt.

481. Daraus folgt nun, daß das Verteilungsgesetz der Strahlungsenergie bei irgend einer Temperatur T von der bei irgend einer Standardtemperatur T' abgeleitet werden kann, indem man alle Wellenlängen in dem durch die Gleichung (929) geforderten Verhältnis abändert und gleichzeitig die Energie durchweg mit einem Faktor multipliziert, so daß die Gesamtenergie den entsprechenden Wert erhält. Aus diesem Grunde wird das durch die Gleichung (927) ausgedrückte Gesetz gewöhnlich Wiensches Verschiebungsgesetz genannt.

Das Energieverteilungsgesetz bei der Temperatur T muß demnach die Form

$$E_\lambda d\lambda = \Phi(\lambda T) f(T) d\lambda$$

haben.

Integriert man das nach λ , dann erhält man die Gesamtenergie pro Volumeneinheit:

$$\begin{aligned} E &= \int_0^\infty E_\lambda d\lambda = \frac{1}{T} f(T) \int_{\lambda T=0}^{\lambda T=\infty} \Phi(\lambda T) d(\lambda T) \\ &= \frac{1}{T} f(T) \cdot \text{Const.} \end{aligned}$$

Darin muß nun, damit die Gleichung (926) befriedigt ist, $f(T)$ proportional T^6 sein, und die Verteilung der Energie muß die Form

$$(931) \quad E_\lambda d\lambda = F(\lambda T) T \lambda^{-4} d\lambda$$

aufweisen.

Es scheint, daß diese Gesetze durch die Beobachtung vollständig bestätigt werden.

482. Soweit es uns bekannt ist, enthält die Gleichung (930) alles, was man über das Verteilungsgesetz der Strahlung aus thermodynamischen Prinzipien allein aussagen kann.

Aus dem 5. Kapitel wird man schon ersehen haben, daß der zweite Hauptsatz der Thermodynamik sehr viel allgemeiner ist als die besondere Gruppe dynamischer Gleichungen, aus denen er damals abgeleitet worden war. Es scheint in der Tat, daß der zweite Hauptsatz sich beinahe aus jeder Gruppe dynamischer Gesetze ableiten läßt, die das Kausalgesetz erfüllen¹⁾. Es kann also Gleichung (930) als die Grenze unserer Kenntnis so lange angesehen werden, bis wir irgend eine besondere Gruppe dynamischer Gleichungen annehmen, dann jedoch muß es offenbar möglich sein, die Funktion $F(\lambda T)$ vollkommen zu bestimmen. Verschiedene Formen dieser Funktion können wir uns mit verschiedenen Gruppen dynamischer Gesetze verknüpft denken.

483. Für die klassischen dynamischen Gesetze wurde die Funktion $F(\lambda T)$ im letzten Kapitel ausgewertet, und wir fanden dort, daß sie sich auf eine Konstante, nämlich $8\pi R$ reduziere, ein Wert, der, wie wir ohne weiteres sahen, im Widerspruch mit der Erfahrung steht.

Im allgemeinen bemerkt man, daß $F(\lambda T)$ dieselbe Dimension wie $8\pi R$ und daher die Gestalt²⁾

$$F(\lambda T) = 8\pi R f\left(\frac{k}{RT\lambda}\right)$$

haben muß, worin k eine Konstante ist, deren Dimension gleich der von $RT\lambda$ sein muß, so daß sich f auf einen reinen numerischen Faktor reduziert. Wir sehen, daß das klassische System der Dynamik keine universelle Konstante von der Dimension $RT\lambda$ (d. i. Energie mal Länge) zu bieten vermag, ein Umstand, der in sich die Notwendigkeit enthält, die klassische Mechanik zu verlassen.

¹⁾ Phil. Mag. 20, 943 (1910).

²⁾ Genau genommen sollte $f(k/RT\lambda)$ durch $f(k_1/RT\lambda, k_2/RT\lambda \dots)$ ersetzt werden, es zeigt sich jedoch, daß diese Verallgemeinerung unwesentlich ist.

Die Plancksche Strahlungsformel.

484. Gemäß der Planckschen Strahlungsformel ist die Gestalt der Funktion f gegeben durch

$$(932) \quad f(x) = \frac{x}{e^x - 1},$$

worin x für $k/RT\lambda$ gesetzt ist und k eine vollkommen neue physikalische Konstante ist, die bisher in der alten Dynamik keine Bedeutung hatte. Die vollständige Strahlungsformel von Planck lautet also

$$(933) \quad E_\lambda d\lambda = \frac{k/RT\lambda}{e^{k/RT\lambda} - 1} 8\pi RT\lambda^{-4} d\lambda.$$

Planck ersetzt k durch hV , worin V die Lichtgeschwindigkeit ist und h eine neue Konstante, die gewöhnlich Plancksche Konstante genannt wird. Ist ν die Anzahl der Schwingungen des Lichtes von der Wellenlänge λ pro Sekunde, so daß $\lambda = V/\nu$, so ist der Wert von x

$$x = \frac{k}{RT\lambda} = \frac{h\nu}{RT}.$$

Man hat gefunden, daß diese Formel außerordentlich gut mit dem Experiment übereinstimmt¹⁾, wofür der beste Beweis der ist, daß die Bestimmungen der unbekanntenen Konstanten k/R in allen Gebieten des Spektrums wirklich identische Werte ergeben²⁾. Die besten Bestimmungen des Wertes von k/R (gewöhnlich mit dem Symbol C_2 bezeichnet) ergeben den Wert

$$C_2 = hC/R = 1,4320 \text{ cm Grad } ^3).$$

Die Werte von C und R sind aus anderen Methoden bekannt, so daß eine Bestimmung von C_2 ohne weiteres zu einem

¹⁾ Rubens und Michel, Phys. Zeitschr. 22, 569 (1921), und Michel, Zeitschr. f. Phys. 9, 285 (1922). Siehe auch La Théorie du Rayonnement et les Quanta (Gauthier-Villars, Paris 1912).

²⁾ Von Nernst und Wulf ist behauptet worden (Deutsch. Phys. Ges. 21, 294 (1919), daß k/R für kleine Werte von x abnimmt, es scheint jedoch, daß andere Forscher keinen solchen Abfall beobachtet haben.

³⁾ W. W. Coblentz, Bull. 15 of the Bureau of Standards, Washington (1920) und Journal of the Optical Society of America 8, 11 (1924).

Werte der Planckschen Konstanten h führt. Der obige Wert von C_2 führt zu dem Werte¹⁾

$$h = 6,55^4 \cdot 10^{-27} \text{ erg sec,}$$

was gut mit dem auf anderen Wegen bestimmten Werte von h übereinstimmt²⁾.

485. Der einfachste Weg, um zu der Planckschen Formel zu gelangen, ist vielleicht der folgende.

Nehmen wir an, daß ein dynamisches System eine große Zahl gleicher Teile oder Komponenten enthalte, von denen jede nur einen Freiheitsgrad haben möge, und deren Energie die Gestalt

$$E = \frac{1}{2} (a \dot{\Phi}^2 + b \Phi^2)$$

besitze.

Diese Einheiten können offenbar isochrone Schwingungen ausführen mit der Frequenz $p/2\pi$, so daß $ap^2 = b$. Die Werte von Φ und $\dot{\Phi}$ für eine solche Schwingung werden die Gestalt

$$(934) \quad \Phi = A \cos(pt + \eta), \quad \dot{\Phi} = -Ap \sin(pt + \eta)$$

haben.

Aus § 105 folgt, daß das Verteilungsgesetz der Koordinaten $\Phi, \dot{\Phi}$ die Gestalt

$$(935) \quad C e^{-2hE} d\Phi d\dot{\Phi}$$

haben wird.

Aus den Gleichungen (934) sehen wir leicht, daß

$$d\Phi d\dot{\Phi} = Ap dA d\eta = dE d\eta / \sqrt{ab},$$

so daß wir nach Integration über η für das Verteilungsgesetz der Werte von E finden:

$$(936) \quad \frac{2\pi C}{\sqrt{ab}} e^{-2hE} dE.$$

Stellen wir uns vor, daß um die Werte $E = 0, E = \varepsilon, E = 2\varepsilon$ usw. kleine, gleich große Gebiete der Energie dE gezogen seien. Nach Formel (936) werden die Zahlen der im Innern dieser Gebiete gelegenen Einheiten in dem Verhältnis

$$1 : e^{-2h\varepsilon} : e^{-4h\varepsilon} : e^{-6h\varepsilon} : \dots$$

¹⁾ Siehe Coblenz. Scientific Papers of the Bureau of Standards, Washington, Nr. 360 (1920).

²⁾ Bezüglich einer allgemeinen Diskussion siehe R. T. Birge, Phys. Rev. 14, 361 (1919); siehe auch § 497.

stehen, so daß, wenn N die Energie Null haben, die Zahlen derer, die Energien $\varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon \dots$ haben, gleich $N e^{-2h\varepsilon}, N e^{-4h\varepsilon}, N e^{-6h\varepsilon}$ usw. sein werden. Die Gesamtzahl der Systeme, deren Energie in den bezeichneten kleinen Gebieten liegt, ist

$$(937) \quad N(1 + e^{-2h\varepsilon} + e^{-4h\varepsilon} + e^{-6h\varepsilon} + \dots) = \frac{N}{1 - e^{-2h\varepsilon}},$$

während die Gesamtenergie aller Systeme gleich ist

$$(938) \quad \begin{cases} N(\varepsilon e^{-2h\varepsilon} + 2\varepsilon \cdot e^{-4h\varepsilon} + 3\varepsilon \cdot e^{-6h\varepsilon} + \dots) \\ = \frac{N\varepsilon}{e^{2h\varepsilon}(1 - e^{-2h\varepsilon})^2}. \end{cases}$$

Durch Division findet man, daß die mittlere Energie aller jetzt betrachteten Schwingungen gleich ist

$$(939) \quad \frac{\varepsilon}{e^{2h\varepsilon} - 1} = RT \frac{x}{e^x - 1},$$

worin x für ε/RT steht.

486. Wären alle Werte für die Energien der Einheiten möglich, so würde die mittlere Energie nach dem Gleichverteilungssatz der Energie RT sein. Sind jedoch die Energien auf die kleinen gleich großen Gebiete um die Werte $E = 0, \varepsilon, 2\varepsilon \dots$ beschränkt, dann ist, wie wir gefunden haben, die mittlere Energie nur gleich dem $(x/e^x - 1)$ -fachen des Gleichverteilungswertes. Dieser multiplikative Faktor ist jedoch genau von der Form, die das Plancksche Gesetz fordert [vgl. Gleichung (932)]. Damit die Formeln vollständig übereinstimmen, müssen die Werte von x in den Gleichungen (932) und (939) gleich sein, und das fordert wiederum, daß

$$(940) \quad \varepsilon = h\nu.$$

Diese letztere Gleichung kann als die Fundamentalgleichung der Planckschen Theorie angesehen werden. Die Größe ε mißt das „Quantum“ der Energie von der Frequenz ν . Wir sehen, daß die Grundhypothese, auf der die vorstehende Ableitung der Planckschen Formel aufgebaut ist, darin besteht, daß die Schwingungsenergie bloß in ganzzahligen Quanten vorkommen kann, deren Betrag ε durch Gleichung (940) dargestellt wird.

487. In der vorhergehenden Entwicklung war es nicht notwendig, die Natur der betrachteten Einheiten festzulegen.

Plancks ursprüngliche Methode¹⁾ bestand darin, anzunehmen, daß in jeder Materie eine große Zahl von „Resonatoren“ von allen möglichen Perioden enthalten seien. Er zeigte nach einer von der oben entwickelten völlig verschiedenen Methode, daß die mittlere Energie eines Resonators von irgend einer bestimmten Frequenz ν der Formel (939) entspreche, so daß der Mittelwert seiner kinetischen Energie $\frac{1}{2} a \dot{\Phi}^2$ gleich der Hälfte davon ist; wenn wir diesen Wert in die Gleichung (919) des letzten Kapitels einsetzen, so erhalten wir an Stelle der Gleichung (922)

$$(941) \quad E_\lambda d\lambda = 8\pi R T \lambda^{-4} \frac{x}{e^x - 1} d\lambda,$$

die Formel von Planck.

Diese Methode, zu der Planckschen Formel zu gelangen, ist dem Einwand ausgesetzt, daß wir, um zu der Formel (939) zu kommen, angenommen haben, daß die Energie eines Resonators auf einen der Werte $0, \varepsilon, 2\varepsilon \dots$ beschränkt ist, während wir, um zu Gleichung (919) zu gelangen, angenommen haben, daß die Energie kontinuierlich sich verändern könne und auch verändere.

488. Ein anderer Weg, die Entwicklung des § 485 zu interpretieren, besteht darin, anzunehmen, daß die dort betrachteten Schwingungen die Schwingungen eines materiellen Äthers sind. Die Anzahl der Schwingungen pro Volumeneinheit innerhalb des Wellenlängengebietes $d\lambda$ beträgt nach § 463: $8\pi\lambda^{-4}d\lambda$; die mittlere Energie jeder dieser Schwingungen ist durch Formel (939) gegeben, und durch Multiplikation gelangen wir direkt zu der Formel (941) für die Energieverteilung im Äther.

Was diese Betrachtungsweise des Problems betrifft, müssen wir bemerken, daß der Äther selbst keinen Mechanismus für den Austausch von Energie zwischen Schwingungen von verschiedenen Wellenlängen bietet. Dieser Austausch kann allein durch die Mittelswirkung einer Art von Materie zustande kommen, und wir werden dazu geführt, einen Energieaustausch zwischen der Materie und dem Äther ins Auge zu fassen, der bloß in Einheiten von der Größe ε vor sich geht. Das wiederum zwingt uns anzunehmen, daß die Strahlung durch den Äther sozusagen in Bündel vom Betrage ε zusammengefaßt hindurchzieht, oder, daß dann, wenn dies nicht der Fall ist, keine Wechselwirkung

¹⁾ Ann. d. Phys. 4, 556 (1901).

zwischen Materie und Äther stattfinden kann, eine Annahme, die durch die meisten Tatsachen der Wellentheorie des Lichtes widerlegt zu werden scheint.

489. Bevor wir diese oder andere physikalische Interpretationen der Quantentheorie besprechen, wird es zweckmäßig sein, ein anderes Problem zu betrachten. Wir haben gesehen, daß zwei physikalische Schemata (§ 487, 488) zu den Gleichungen der Quantentheorie führen können, keines von ihnen jedoch scheint, auf den ersten Blick wenigstens, besonders plausibel zu sein. Es erhebt sich die Frage, ob Schemata von so revolutionärer Art notwendig sind, um die Tatsachen der Strahlung zu erklären, oder ob man nicht ein einfacheres physikalisches Schema finden könnte, das mehr mit unseren wohlbegründeten physikalischen Vorstellungen übereinstimmt, und das zu demselben Resultat führt wie die Quantentheorie. Wir können in der Tat das Problem von der anderen Seite angreifen: Gegeben seien die beobachteten Gesetze der Strahlung, was für Systeme der Dynamik muß man fordern, um diese Gesetze zu erhalten?

490. Wir wollen zu der Untersuchung des 5. Kapitels (§ 78 ff.) zurückkehren und untersuchen, inwiefern sie abgeändert werden muß, wenn man annimmt, daß die klassischen Gesetze der Mechanik nicht mehr gültig sind.

Der erste Schritt in der Argumentation bestand darin, daß wir zeigten (§ 85), daß für ein konservatives System der Schwarm der Phasenpunkte im Phasenraum sich bewegt, ohne daß eine Zusammenballung stattfindet; die Dichte eines jeden Teiles des Schwarmes bleibt stets gleich.

Wenn man die klassischen Gesetze verläßt, kann dieser Schluß nicht länger aufrechterhalten werden. Und solange die wirklichen Bewegungsgesetze unbekannt sind, kann man nicht genau angeben, worin die Modifikationen bestehen.

Es ist jedoch klar, daß die Bewegung des betrachteten Systems irgend ein deterministisches Gesetz befolgen muß: wenn auf einen Zustand A bei einer Gelegenheit ein Zustand B folgt, dann muß auf den Zustand A stets der Zustand B folgen. Wenn dies nicht der Fall wäre, dann würden genau gleiche Experimente nicht unabänderlich zu genau den gleichen Resultaten führen, und die Einheitlichkeit der Natur würde verschwinden. Wir

müssen demnach annehmen, daß die sich bewegenden Phasenpunkte im Phasenraum bestimmten Bahnen durch diesen Raum folgen. Wenn sich dies aber so verhält, dann wird es möglich sein, die Dichte des Anfangsschwarmes der Partikel derart anzuordnen, daß die Dichte in jedem Punkte des Raumes stets gleich bleibt. Im 5. Kapitel hatten wir $\frac{d\rho}{dt} = 0$ und $\frac{D\rho}{Dt} = 0$ im ganzen Raume, wobei das erstere eine Sache der Anordnung und das letztere eine Folge unserer dynamischen Gleichungen war. In dem vorliegenden Problem können wir es bloß so einrichten, daß die erstere Gleichung richtig ist. Dies bringt die Vereinfachung mit sich, daß wir nur einen unveränderlichen Schwarm von Punkten betrachten müssen; die Dichte ändert sich von Punkt zu Punkt im Raume, jedoch nicht mit der Zeit.

Würde sich die Dichte dieses Schwarmes bloß um einen endlichen Betrag von Punkt zu Punkt ändern, so würden wir doch noch immer auf den Gleichverteilungssatz der Energie und folglich zu der Strahlungsformel (923) geführt werden. Denn wir haben gesehen, daß die Gleichverteilung der Energie in jedem Punkte des Phasenraums mit Ausnahme unendlich kleiner Gebiete gültig ist. Daraus folgt, daß der einzige Weg, um der Gleichverteilungsformel zu entgehen, darin besteht, anzunehmen, daß die Dichte des Schwarmes der Phasenpunkte in jedem Punkte innerhalb des ganzen Phasenraums gleich Null ist, mit Ausnahme kleiner infinitesimaler Gebiete R_1, R_2, \dots , in denen die Gleichverteilung nicht gilt; in diesen sollen sich dichte Schwärme von Punkten befinden. Um ferner die hydrodynamische Kontinuitätsgleichung im Phasenraum zu befriedigen, muß die Dichte Null mit unendlich großer Geschwindigkeit verbunden sein, so daß die Bewegung der Phasenpunkte aus plötzlichen Sprüngen von einem der Gebiete R_1, R_2, \dots zu einem anderen bestehen muß.

Auf diese Weise sehen wir, daß wir, indem wir die Gleichverteilungsformel zu vermeiden suchen, unvermeidlich dazu geführt werden, Bewegungen zu betrachten, die irgendwelche Diskontinuitäten enthalten¹⁾. Wir wollen nun weiter schauen, was

¹⁾ Siehe bezüglich dieses Gegenstandes eine sehr wichtige Arbeit von Poincaré, Journ. de phys. (5) 2, 5 (1912), und von demselben Autor „Letzte Gedanken“, 6. Kapitel, „Die Quantenhypothese“. Bezüglich einer eingehenderen Diskussion des Gegenstandes der § 490, 491, siehe J. H. Jeans, Phil. Mag. 20, 943 (1910).

für spezielle Arten von Diskontinuitäten wir fordern müssen, um zu dem Planckschen Gesetz zu kommen.

491. Wir wollen zu der Entwicklung der § 91 bis 98 im 5. Kapitel zurückkehren und annehmen, daß E_1 die Energie von M Schwingungen sei, jede von der Frequenz ν Schwingungen pro Sekunde. Nach der Planckschen Formel muß der Wert von E_1 gegeben sein durch

$$E_1 = \frac{M \varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{RT}} - 1},$$

worin $\varepsilon = h \nu$ ist und wenn wir das nach T auflösen, erhalten wir

$$(942) \quad \frac{1}{RT} = \frac{1}{\varepsilon} \log \left(1 + \frac{M \varepsilon}{E_1} \right).$$

In den Gleichungen (174) und (175) hatten wir die Beziehungen

$$(943) \quad \frac{1}{RT} = \frac{d}{dE_1} \log F_1(E_1) = \frac{d}{dE_1} \log W_1,$$

und diese Gleichungen können wir als unabhängig von jedem speziellen System dynamischer Gesetze ansehen, wenn wir festsetzen, daß W nicht das Volumen des Phasenraumes darstellt, in dem eine gewisse Energieverteilung besteht, sondern die Gesamtzahl der Phasenpunkte in dem Raume, für den diese Verteilung gilt. Vergleichen wir die Gleichungen (942) und (943), so erhalten wir

$$\frac{d}{dE_1} \log F_1(E_1) = \frac{1}{\varepsilon} \log \left(1 + \frac{M \varepsilon}{E_1} \right),$$

was nach Integration liefert

$$(944) \quad \log F_1(E_1) = \left(M + \frac{E_1}{\varepsilon} \right) \log \left(M + \frac{E_1}{\varepsilon} \right) - \frac{E_1}{\varepsilon} \log \frac{E_1}{\varepsilon} + \text{const.}$$

Schreiben wir P statt E_1/ε und benutzen wir die Stirlingsche Formel (69), so wird aus dieser Gleichung

$$(945) \quad F_1(E_1) = \frac{(M+P)!}{P!} \times \text{const.}$$

$(M+P)!/P!$ ist jedoch die Anzahl von Möglichkeiten, wie man P gleiche Gegenstände in M gleiche Fächer legen kann oder, besser unserer vorliegenden Untersuchung angepaßt, gleich der Zahl der Möglichkeiten, wie man P gleiche und unteilbare Ein-

heiten der Energie auf M verschiedene gleiche Schwingungen verteilen kann. Da Formel (945) den einzig möglichen Wert für E_1 (E_1) liefert, so zeigt es sich, daß die Plancksche Formel nur dann herauskommt, wenn man annimmt, daß die Gesamtenergie E_1 aus P gleichen und unteilbaren Einheiten aufgebaut ist, und daß diese unparteiisch auf die M -Schwingungen verteilt sind. Da P an Stelle von E_1/ε steht, lautet die Einheit der Energie

$$\bar{E}_1/P = \varepsilon = h\nu.$$

Wir sehen also, daß man zu der Planckschen Formel nur gelangen kann durch Hypothesen, die im wesentlichen mit den bereits in § 486 gemachten identisch sind. Im Phasenraum gibt es keine Phasenpunkte mit Ausnahme von isolierten Gebieten, die so beschaffen sind, daß die Energie jeder Schwingung ein Vielfaches von h mal der Frequenz ist. In dem physikalischen System muß die Energie jeder Schwingung gleich bleiben, und zwar gleich einem Vielfachen von $h\nu$, bis eine plötzliche Umwälzung irgendwelcher Art zustande kommt, die wiederum in einer Änderung um ein Vielfaches von $h\nu$ besteht.

492. Es ist demnach klar, daß die beobachteten Erscheinungen der Strahlung des schwarzen Körpers irgendwie auf einen Atomismus in der Energieverteilung hinweisen.

Nach der ursprünglichen Ansicht von Planck (§ 487) war dies ein Atomismus der Energie des materiellen Systems; die Energien der Schwingungen von der Frequenz ν sollten in dem System auf ganzzahlige Vielfache von $h\nu$ beschränkt sein. Nach der anderen, in § 488 entwickelten Anschauung kommt der Atomismus der strahlenden Energie zu, indem die Strahlung von der Frequenz ν in einem Hohlraum der Bedingung unterworfen sein soll, daß ihre Energie ein ganzzahliges Vielfaches von $h\nu$ ist. Wenn keine Hülle da ist, das Entweichen der Strahlung zu verhindern, so nimmt die Hypothese die Form an, daß Übergänge von Energie zwischen dem materiellen System und der Strahlung von der Frequenz ν in Einheiten von der Größe $h\nu$ stattfinden. Wir bemerken, daß Plancks ursprüngliche Theorie ebenfalls erforderte, daß Übergänge von Energie zwischen Materie und Strahlung in Vielfachen von $h\nu$ stattfinden, ν war jedoch hier die Frequenz der materiellen Schwingung. Beide Anschauungsweisen betrachten Übergänge in Einheiten $h\nu$, in einem Falle jedoch ist

ν die Frequenz der Strahlung, im anderen Falle die Frequenz des Strahlers.

Der Fortschritt unserer Erkenntnis hat es ermöglicht, ganz scharf zwischen diesen beiden Alternativen zu unterscheiden. Wie wir weiter unten sehen werden, emittiert und absorbiert ein materielles System, wie z. B. ein Wasserstoffatom (§ 500) in Wirklichkeit Strahlung in Quanten vom Betrag $h\nu$, ν ist jedoch die Frequenz der Strahlung und entspricht keiner Schwingung des materiellen Systems. Die richtige Interpretation unserer Entwicklungen, durch die wir die Formel für die Strahlung des schwarzen Körpers in § 485 erhalten hatten, lautet also so, daß ν die Frequenz der Strahlung darstellt und daß die Energie der Strahlung von der Frequenz ν sich bloß in ganzen Einheiten vom Betrag $h\nu$ verändern kann.

493. Von diesem Gesichtspunkt führt ein kurzer Schritt direkt zur Hypothese der „Lichtquanten“, nach der alle Strahlung aus unteilbaren Bündeln oder „Atomen“ monochromatischen Lichtes besteht, von denen jedes durch den Raum wie eine Flintenkugel fortschreitet, bis es eine materielle Schießscheibe trifft, von der es vollständig absorbiert wird. Diese Ansicht wurde als Arbeitshypothese von Einstein¹⁾ im Jahre 1905 ausgebildet, und sie setzte ihn sofort in den Stand, das wahre Gesetz der photoelektrischen Wirkung zu formulieren (vgl. § 497).

Trotz dieses Erfolges scheint es ziemlich sicher, daß diese Anschauung als eine bloße Arbeitshypothese betrachtet werden muß, und nicht als ein getreuer Ausdruck der wirklichen Tatsachen. Der Annahme, daß die Strahlung wirklich in unteilbaren Quanten fortschreitet, muß man praktisch alle Beweise für die Wellentheorie des Lichtes entgegenhalten, und im besonderen die der Erscheinungen der Beugung und Interferenz. Wären die Lichtquanten streng unteilbar, so könnte Interferenz nicht dadurch erzielt werden, daß ein Quantum in zwei Strahlen aufgespalten würde; sie könnte nur in einem solchen Punkte zustande kommen, in dem zwei oder mehrere Quanten zufällig gleichzeitig vorhanden wären. Je schwächer das Licht bei einem Versuch wäre, desto kleiner müßte die Wahrscheinlichkeit dafür sein, daß zwei Quanten in dieser Weise gleichzeitig vorhanden seien, so daß die ganze

¹⁾ Ann. d. Phys. 17, 146.

Interferenzerscheinung verschwinden sollte, wenn man das Licht in seiner Intensität genügend herabsetzen würde. Daß dies nicht zutrifft, ist von Taylor¹⁾ gezeigt worden, der die Intensität der Beleuchtung so weit herabsetzte, bis eine Exposition von 2000 Stunden notwendig war, um eine empfindliche Platte zu beeinflussen, und auch dann noch erhielt er Photographien von Beugungsgittern, in denen helle und dunkle Streifen mit unvernünftiger Schärfe abwechselten. Eine einfache Berechnung zeigt, daß, wenn das Licht nur in unteilbaren Quanten bestünde, bei diesem Versuch überhaupt keine Interferenz hätte beobachtet werden können.

Weitere Beweise, die sich ebenfalls gegen die Theorie der Lichtquanten richten, kann man erhalten, wenn man sich überlegt, wie groß dann die Ausdehnung der Lichtquanten im Raume sein müßte. Es ist möglich, Interferenzen über einen Gangunterschied von über einer Million Wellenlängen zu erhalten, und dies kann schwerlich anders interpretiert werden, als daß dies bedeutet, daß ein Lichtquantum im Raume eine Länge haben muß, die mit einer Million Wellenlängen vergleichbar ist, also eine Länge von mehreren Fuß. Es ist jedoch kaum anzunehmen, daß ein Quantum von dieser Länge unteilbar sein sollte.

Ferner findet man, daß ein Fernrohr mit einem Fünffuß-Objektiv eine größere Auflösungskraft hat, als eines mit einem Fünzzoll-Objektiv. Das kann nach der Lichtquantentheorie bloß bedeuten, daß die einfallenden Lichtquanten irgendwie über das ganze Objektiv des Fünffuß-Fernrohres sich ausbreiten müssen. Es ist jedoch schwierig, sich vorzustellen, daß Quanten mit einem Querschnitt von fünf Fuß unteilbar seien, und wenn sie es wären, dann kann man sich kaum denken, wie dann überhaupt irgend ein Licht in ein Fünzzoll-Fernrohr hineingelangen sollte. Wären die Lichtquanten klein und konzentriert, dann würde der einzige Unterschied in der Definition zwischen einem großen und einem kleinen Fernrohr daher kommen, daß das große Fernrohr eine größere Zahl von Quanten sammelt, als das kleine. Das würde sich daher bloß als ein Unterschied in der Intensität äußern, und ein kleines Fernrohr würde ein Paar heller Sterne ebensogut trennen als ein großes Fernrohr ein ebenso enges Paar schwacher

¹⁾ Proc. Cambr. Phil. Soc. 15, 114 (1909).

Sterne¹⁾. Dies ist jedoch offenbar in scharfem Gegensatz zur Beobachtung.

Man hat verschiedene Versuche gemacht, diese Einwände mit verschiedenen Formen und Modifikationen der Lichtquantentheorie in Einklang zu bringen, aber bis jetzt hat man keinen Erfolg gehabt, und die allgemeine Ansicht der Physiker scheint dahin zu gehen, daß sich die Theorie kaum als Ausdruck einer physikalischen Realität ansehen lassen dürfte.

Numerische Werte.

494. Bevor wir uns den physikalischen Konsequenzen der Quantentheorie zuwenden, können wir versuchen, uns auf Grund numerischer Daten eine Abschätzung der Größe der Energieeinheit ε zu verschaffen.

Wir haben gesehen, daß der Wert der Planckschen Konstanten h gleich $6,55 \cdot 10^{-27}$ erg/sec beträgt, während der Wert von ν für gelbes Licht (D_1 oder D_2) gleich ist $5,01 \cdot 10^{14}$. Daher haben wir für die dem Licht von dieser Farbe entsprechende Energieeinheit

$$\varepsilon = h\nu = 3,28 \cdot 10^{-12} \text{ erg.}$$

Dies wollen wir mit anderen Energiebeträgen vergleichen, denen wir in der Gastheorie begegnet sind. In § 151 fanden wir, daß bei 0°C die Energie der Translation eines Moleküls oder Atoms ($\propto T_0$) gleich ist $5,620 \cdot 10^{-14}$ erg, so daß das Quantum ε für gelbes Licht etwa gleich der Translationsenergie von 60 Atomen oder Molekülen bei 0°C ist. Nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz ändert sich der Wert von λ , sagen wir λ_m , für den E_λ ein Maximum ist, umgekehrt proportional mit der Temperatur. Daher ist $\lambda_m T$ eine Konstante, und man hat gefunden, daß der Wert dieser Konstanten gleich ist $0,2885 \text{ cm Grad}^2$). Die Energie in einem Strahlungsquantum von der Wellenlänge λ_m ist

$$\varepsilon = h\nu = hV/\lambda_m = 6,81 \cdot 10^{-16} T.$$

¹⁾ Diese Beispiele und viele andere von ebenso zwingendem Charakter sind von Lorentz angegeben worden [Phys. Zeitschr. 11, 349 (1910)]; siehe auch British Association Report Birmingham, S. 376 (1913).

²⁾ Coblentz, Scientific Papers of the Bureau of Standards, Washington, 357, 360 (1920).

Die Energie pro Atom eines festen Körpers bei der Temperatur T ist jedoch $3 RT$ oder $4,12 \cdot 10^{-16} T$. Daher ist das Quantum von Licht irgend einer Farbe gleich 1,65 mal der Energie eines Atoms des festen Körpers bei derjenigen Temperatur, die dieser Strahlung entspricht (oder sehr angenähert gleich der Energie eines Moleküls eines zweiatomigen Gases bei dieser Temperatur).

495. Die gesamte Strahlungsenergie pro Volumeneinheit im Gleichgewicht mit Materie bei der Temperatur T ist gleich

$$\int_0^{\infty} \frac{8 \pi h \nu^3 d\nu}{C^3 e^x - 1} = 6,493 \left(\frac{RT}{Ch} \right)^3 8 \pi RT,$$

während die Anzahl der Quanten, die diese Strahlung zusammensetzen, gleich ist

$$\int_0^{\infty} \frac{8 \pi \nu^2 d\nu}{C^3 e^x - 1} = 60,422 \left(\frac{RT}{Ch} \right)^3.$$

Durch Division findet man die mittlere Energie pro Quantum bei der Temperatur T^0 abs. zu $2,702 RT$ oder 1,801 mal der Energie eines Atoms bei derselben Temperatur.

Bei 0°C ist der Wert von $(RT/Ch)^3$ gleich 6 935 000, so daß etwa 420 000 000 Quanten pro Kubikzentimeter in der Strahlung bei 0°C enthalten sind, oder etwa ein Quantum in einem Würfel von 0,0013 cm Seitenlänge.

Die Energie des hellen Sonnenlichtes beträgt ungefähr $4 \cdot 10^{-5}$ erg pro Kubikzentimeter, und wenn man dies als eine Gesamtheit von Quanten gelben Lichtes ansieht, dann muß es etwa zehn Millionen Quanten pro Kubikzentimeter geben. Andererseits enthält die Strahlung von einem Stern sechster Größe, was etwa der schwächste Stern ist, der mit freiem Auge zu sehen ist, bloß ungefähr ein Quantum pro Kubikzentimeter.

496. Nach der klassischen Mechanik ist die Wahrscheinlichkeit eines überhaupt keine Energie enthaltenden Systems unendlich groß.

In § 485 sahen wir, daß wir nach der Quantentheorie annehmen müssen, daß von einer Anzahl

$$\frac{N}{1 - e^{-2 h \epsilon}}$$

von Schwingungen N die Energie Null besitzen. Demnach muß die Zahl derer, die die überhaupt irgend eine Energie haben, gleich sein

$$\frac{N e^{-2 h \varepsilon}}{1 - e^{-2 h \varepsilon}},$$

was bloß ein Bruchteil $e^{-2 h \varepsilon}$ der Gesamtzahl ist.

Selbst wenn ε nur mäßig groß im Vergleich zu $R T$ ist, wird der Bruchteil $e^{-2 h \varepsilon}$ oder $e^{-\varepsilon/R T}$ sehr klein sein. So z. B. ist für Materie von 0°C

$$R T = 3,75 \cdot 10^{-14} \text{ erg};$$

das Quantum für gelbes Licht ist $3,28 \cdot 10^{-12}$ erg, so daß in diesem Falle $\varepsilon/R T = 87$ (ungefähr) und $e^{-2 h \varepsilon} = 10^{-38}$. Von 10^{38} Oszillatoren bei 0°C mit Frequenzen gleich der des gelben Lichtes kann man also bloß von einem erwarten, daß er irgend eine Energie besitzt, und weiter geht aus § 485 hervor, daß man 10^{38} zu eins wetten kann, daß dieser eine bloß ein Quantum an Energie besitzen wird.

Wir haben gefunden, daß das einer Strahlung von der Wellenlänge λ_m entsprechende Quantum

$$\varepsilon = 4,965 R T$$

ist, so daß selbst bei Schwingungen von der Wellenlänge λ_m bei irgend einer Temperatur bloß eine unter $e^{4,965}$ oder grob eine unter 140 von den Schwingungen irgend eine Energie haben wird. Und von den Schwingungen, die Energie besitzen, wird bloß eine unter 140 mehr als ein Quantum besitzen.

Der photoelektrische Effekt.

497. Seit den alten Experimenten von Hertz weiß man, daß beim Auffallen von schnell schwingendem Licht auf die Oberfläche eines Leiters dieser eine positive Ladung erhält, wenn er ursprünglich ungeladen war, oder daß er, wenn er ursprünglich eine negative Ladung besaß, diese verliert. Wir wissen, daß diese Erscheinungen von der Emission negativer Elektronen aus dem Metall verursacht werden, indem die Elektronen auf irgend eine Art durch das Auftreffen des Lichtes frei gemacht werden.

Bei jedem Experiment beobachtet man, daß die Geschwindigkeiten, mit denen die Elektronen das Metall verlassen, alle Werte von Null bis zu einer gewissen wohldefinierten maximalen Ge-

schwindigkeit v haben, wobei der Wert von v von den besonderen Bedingungen des Experimentes abhängt. Dies erklärt man am naturgemähesten so, daß bei jedem Experiment alle Elektronen aus ihren Atomen mit der gleichen Geschwindigkeit v ausgeschleudert werden, diejenigen jedoch, die aus einer gewissen Tiefe unter der Oberfläche kommen, einen Teil ihrer Geschwindigkeit verlieren, indem sie sich ihren Weg ins Freie erkämpfen müssen.

Die Maximalgeschwindigkeit v der ausgestrahlten Elektronen hängt nicht von der Temperatur¹⁾ des Metalles oder von der Intensität des einfallenden Lichtes²⁾, sondern bloß von der Natur des Metalles und von der Frequenz des Lichtes ab. Für ein gegebenes Metall wächst die Geschwindigkeit v , wenn man die Frequenz des einfallenden Lichtes erhöht, es gibt jedoch eine kritischere Frequenz ν_0 , unterhalb derer der Effekt überhaupt nicht eintritt. Für irgend eine Frequenz ν oberhalb dieser hat man gefunden, daß die Geschwindigkeit v gegeben ist durch³⁾

$$(946) \quad \frac{1}{2} m v^2 = h(\nu - \nu_0).$$

Eine Gleichung von dieser Gestalt ist zuerst von Einstein⁴⁾ vorgeschlagen worden, als Gleichung, die h und ν auf Grund der Hypothese der Lichtquanten verknüpfen muß. Nach der einfachsten Annahme, die möglich ist, ist es klar, daß die kinetische Energie $\frac{1}{2} m v^2$ des ausgeschleuderten Elektrons gleich der Energie der absorbierten Strahlung sein müßte, vermindert um die Arbeit, die benötigt wird, um das Elektron aus dem Kraftfeld seines Atoms herauszuziehen. Der erstere Energiebetrag sollte nach der Lichtquantentheorie gleich $h\nu$ sein, während der letztere offenbar gleich eV ist, wo V das Ionisierungspotential der betrachteten Substanz ist. v und ν sollten also nach diesen sehr einfachen Annahmen durch eine Gleichung von der Gestalt von (946) verbunden sein, worin $h\nu_0$ gleich eV sein sollte.

¹⁾ Ladenburg, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. **9**, 165 (1907), Lienhop, Ann. d. Phys. **21**, 281 (1906).

²⁾ Lenard, Ann. d. Phys. **8**, 149 (1902); Pohl und Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges. **15**, 974 (1912).

³⁾ Siehe im besonderen: A. L. Hughes, Phil. Trans. **212** A, 205 (1912); Richardson und Compton, Phil. Mag. **24**, 575. (1912); Millikan, Phys. Rev. **4**, 73 (1914) und **7**, 18 u. 355 (1916).

⁴⁾ Ann. d. Phys. **17**, 146 (1905).

Versuche zeigen, daß der aus der Beziehung (946) bestimmte Wert von h innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen genau gleich dem bekannten Werte von h ist, der universellen Planckschen Konstante. So hat z. B. Millikan in einer Reihe sehr sorgfältiger Experimente die folgenden Werte für h erhalten;

$$\text{aus Natrium } ^1) \quad h = 6,561 \cdot 10^{-27},$$

$$\text{aus Lithium } ^2) \quad h = 6,585 \cdot 10^{-27}.$$

Der Wert von h , den man aus einer direkten Vergleichung der Planckschen Formel mit der beobachteten Strahlung erhält, ist, wie bereits erwähnt,

$$h = 6,554 \cdot 10^{-27}.$$

Es ist schwieriger, die Werte von $h\nu_0$ und eV miteinander zu vergleichen, vornehmlich deshalb, weil V nicht mit großer Genauigkeit bekannt ist. Soweit die Erfahrung reicht, scheint es, daß $h\nu_0$ sehr nahe gleich eV ist, eine sehr genaue Vergleichung ist jedoch nicht möglich.

498. Einsteins Vorstellung von dem lichtelektrischen Effekt, die sich in seiner Gleichung (946) ausdrückt, erweist sich als gültig im ganzen Bereich der Frequenzen der Strahlung, bei der die Erscheinung beobachtet werden kann, ein Bereich, der sich vom gelben Licht, bei dem die Alkalimetalle zuerst beeinflußt werden, bis zu den härtesten Röntgenstrahlen und selbst bis zu den γ -Strahlen erstreckt.

Im Falle von Strahlen mit sehr hoher Frequenz kann die Gleichung (946) eine besonders einfache Gestalt annehmen. Der Wert von ν_0 , der sich aus der Bedingung ergibt, daß $h\nu_0$ diejenige Energie sein soll, die benötigt wird, um ein Elektron von einem Atom loszureißen, hat in allgemeinen die Größenordnung der Frequenz der sichtbaren Strahlung, während die Frequenz der Röntgenstrahlung viele tausendmal größer ist. Man kann also ν_0 gegen ν vernachlässigen, und die Gleichung nimmt die einfache Form

$$\frac{1}{2} m v^2 = h\nu$$

an; das ganze Quantum hat sich nun in kinetische Energie des ausgeschleuderten Elektrons verwandelt.

¹⁾ Phys. Rev. 4, 73 (1914).

²⁾ Ebenda 6, 55 (1915).

Ein verwandtes Phänomen möge hier als Illustration für den weiten Anwendungsbereich der Quantentheorie Erwähnung finden. Wenn man einen Strom von Elektronen, die alle die gleiche hohe Geschwindigkeit v besitzen, auf ein materielles Hindernis auffallen läßt, dann wird eine Röntgenstrahlung ausgesendet, deren Spektrum vollkommen scharf auf Frequenzen unterhalb einer gewissen, definierten Frequenz ν begrenzt ist. Von Duane und Hunt¹⁾ und ebenso von Hull²⁾ und anderen ist gezeigt worden, daß h und ν miteinander durch die Beziehung

$$\frac{1}{2} m v^2 = h \nu$$

verknüpft sind, worin h wiederum die Plancksche Konstante darstellt. Mit Benutzung dieser Beziehung zur exakten Bestimmung von h erhielten Blake und Duane den Wert

$$h = 6,555 \cdot 10^{-27},$$

der wahrscheinlich sehr genau ist und in sehr befriedigender Übereinstimmung mit den besten, nach anderen Methoden erhaltenen Werten von h steht.

Die eben erwähnte Erscheinung sowohl als der einfache lichtelektrische Effekt liefern den denkbar stärksten Beweis für die Ansicht, daß die Planckschen Quanten eine reale physikalische Bedeutung besitzen und nicht bloße mathematische Fiktionen sind, dazu eingeführt, um eine anderweitig unerklärliche Strahlungsformel zu erklären.

Die Bohrsche Theorie der Linienspektren.

499. Im Jahre 1913 hat Dr. N. Bohr³⁾ eine Theorie der Linienspektren aufgestellt, nach der die Emission eines Linienspektrums eine Erscheinung beweist, die, grob genommen, das Gegenstück zum photoelektrischen Effekt ist. Wenn die Absorption eines Energiequantums der Frequenz ν in der Losreißung eines Elektrons aus seiner Bahn mit einer Geschwindigkeit v besteht, dann kann man als Folge davon, daß ein Elektron mit der Anfangsgeschwindigkeit v in eine Atombahn hineinfällt, die Emission eines Strahlungsquantums von der Frequenz ν erwarten. Dies kann jedoch allein nicht die Emission

¹⁾ Phys. Rev. **6**, 166 (1915).

²⁾ Ebenda **7**, 157 (1916).

³⁾ Phil. Mag. **26**, 1, 476 und 857 (1913); **27**, 506 (1914); **30**, 394 (1915).

isolierter Linien erklären, da ν kontinuierlich variieren kann und also auch ν kontinuierlich variieren müßte. Die Bohrsche Theorie muß daher notwendigerweise eine Anzahl neuer Zusatzhypothesen machen.

Die Theorie ruht auf der Rutherfordschen Vorstellung von der Struktur der Atome, nach der ein ungeladenes Atom des Wasserstoffs aus einem Elektron mit der Ladung $-e$, das sich um einen viel schwereren positiven Kern mit der Ladung $+e$ bewegt, besteht; ein ungeladenes Heliumatom besteht aus zwei Elektronen, die sich um einen positiven Kern mit der Ladung $+2e$ bewegen, usw.

Daß die klassische Mechanik nicht imstande ist, Linienspektren zu erklären, sehen wir, wenn wir unser Augenmerk auf das Wasserstoffatom lenken. Solange wir an die klassische Mechanik glauben, sind wir außerstande zu verstehen, wie die zwei Ladungen beständig umeinander rotieren können; die Entwicklung des § 84 würde uns dazu führen, zu erwarten, daß die Energie des Systems sich ständig durch Strahlung zerstreuen wird, bis schließlich ein Endzustand erreicht sein wird, in dem eine weitere Strahlung nicht möglich ist, ein Zustand daher, bei dem die zwei Ladungen zu Ruhe gekommen sind. Überdies beträgt die Gesamtzahl der Freiheitsgrade der beiden Ladungen nur sechs, und von diesen stellen drei die Möglichkeit dafür dar, daß sich das Atom im Raume bewegt. Nach der klassischen Mechanik scheint es ausgeschlossen zu sein, daß die übrigbleibenden drei Freiheitsgrade das hochkomplizierte Linienspektrum des Wasserstoffs hervorrufen sollten.

Wir wollen im einzelnen die Bewegung eines Elektrons von der Masse m und der Ladung $-e$ um einen schweren Kern von der Masse M und der Ladung E verfolgen. Nach der klassischen Mechanik können die beiden Körper kreisförmige Bahnen um ihren gemeinsamen Schwerpunkt beschreiben. Ist a die Entfernung der beiden Ladungen voneinander, wenn ω Umläufe pro Sekunde gemacht werden, so haben wir

$$(947) \quad \frac{eE}{a^2} = \frac{Mm}{M+m} (2\pi\omega)^2 a,$$

eine Gleichung, in der das Glied auf der linken Seite die Anziehungskräfte zwischen den beiden Ladungen darstellt, und die

rechte Seite die Masse einer jeden multipliziert mit ihrer Beschleunigung gegen den Schwerpunkt der beiden Massen.

Die potentielle Energie der Bahn ist gleich $-eE/a$. Die kinetische Energie der Bewegung der beiden Massen relativ zu ihrem Schwerpunkt ist, wie man sofort findet

$$\frac{1}{2} \left(\frac{Mm}{M+m} \right) (2\pi\omega a)^2,$$

und das ist nach Gleichung (947) gleich $\frac{1}{2} eE/a$. Also wird W die Arbeit, die nötig ist, um ein Elektron aus seiner Bahn ins unendliche zu bringen, ebenfalls gleich sein $\frac{1}{2} eE/a$.

Das klassische System der Mechanik läßt zu, daß W irgend einen Wert zwischen 0 und ∞ habe. Bohrs ursprüngliche Annahme lautete, daß W die Gestalt

$$(948) \quad W = \frac{1}{2} \tau h \omega$$

haben müsse, wo τ eine positive ganze Zahl ist, die irgend einen Wert zwischen 1 und ∞ haben kann. Dies ist eine Annahme, die sich nicht aus der Quantentheorie in der Form, in welcher sie bisher in diesem Buche dargestellt worden ist, ableiten läßt, denn diese verlangte, daß die Gesamtenergie, potentielle und kinetische Energie einer Schwingung von der Frequenz ω ein Vielfaches von $h\omega$ sein sollte, während die Bohrsche Annahme darin besteht, daß die kinetische Energie der Rotation mit der Frequenz ω allein ein Vielfaches von $\frac{1}{2} h\omega$ sein soll. Wir werden jedoch im nächsten Kapitel sehen, daß die Bohrsche Annahme, die sich in Gleichung (948) ausdrückt, in vollem Einklang mit dem allgemeinen System der Quantendynamik steht, soweit sie bisher entwickelt ist.

Man kann für die Bohrsche Gleichung (948) noch andere physikalische Interpretationen geben, von denen vielleicht die folgende die einfachste ist. Die Gleichung (948) verlangt, daß der Drehimpuls $2\pi m\omega a^2$ oder $W/\pi\omega$ die Gestalt $\tau h/2\pi$ haben muß, und dies ist gleichbedeutend mit der Forderung, daß der Drehimpuls atomistisch sein soll und nur in Vielfachen eines „Atoms“ des Drehimpulses $h/2\pi$ vorkommen darf, eine Vorstellung, die ursprünglich auf Nicholson zurückgeht¹⁾. Wir werden später finden, daß dieser Interpretation der Bohrschen

¹⁾ Monthly Notices of the Royal Astron. Soc. Juni 1912.

Gleichung eine bestimmte Bedeutung vom Standpunkt der allgemeinen Quantendynamik zukommt.

Die Bohrsche Annahme verbietet, wie man sofort sieht, die kontinuierliche Veränderung von W , a und ω , die von der klassischen Mechanik gefordert wird. Aus den Gleichungen (947) und (948) finden wir ohne weiteres, daß die möglichen Werte von W , a und ω lauten

$$(949) \quad \begin{cases} W = \frac{Mm}{M+m} \frac{2\pi^2 e^2 E^2}{\tau^2 h^2}, & 2a = \frac{M+m}{Mm} \frac{\tau^2 h^2}{2\pi^2 e E}, \\ \omega = \frac{Mm}{M+m} \frac{4\pi^2 e^2 E^2}{\tau^2 h^3}, \end{cases}$$

worin τ auf ganzzahlige Werte beschränkt ist, so daß W , a und ω sich auf bestimmte diskrete Werte beschränken. Es kann also a nicht allmählich kleiner werden, sondern es ist auf einen der oben gefundenen Werte beschränkt. Daraus folgt, daß das Elektron in der Ebene seiner Bahn keine Schwingungen ausführen kann, so daß der von Nicholson gefundene Umstand, daß solche Oszillationen unstabil sein würden, nicht mehr länger einen Einwand gegen unsere vorliegende Atomstruktur bildet.

500. Wir müssen ferner betrachten, was geschieht, wenn aus Ursachen, die wir derzeit nicht näher angeben, das Atom plötzlich, sagen wir, von der Bahn $\tau = \tau_1$ auf die Bahn $\tau = \tau_2$ zusammenschrumpft. Die Formeln (949) zeigen, daß das Atom einen Energieverlust vom Betrage ΔW erleiden muß, der gegeben ist durch

$$(950) \quad \Delta W = W_{\tau_2} - W_{\tau_1} = \frac{Mm}{M+m} \frac{2\pi^2 e^2 E^2}{h^2} \left(\frac{1}{\tau_2^2} - \frac{1}{\tau_1^2} \right).$$

Bohr nimmt an, daß dieser plötzlich von dem Atom freigelegte Energiebetrag in der Form eines Quantums monochromatischer Strahlung in den Raum hinauswandert. Die Frequenz dieser Strahlung muß gemäß der Planckschen Gleichung (940) durch $\Delta W = h\nu$ bestimmt sein, so daß ν gegeben sein muß durch

$$(951) \quad \nu = N \left(\frac{1}{\tau_2^2} - \frac{1}{\tau_1^2} \right),$$

worin gesetzt ist

$$(952) \quad N = \frac{Mm}{M+m} \frac{2\pi^2 e^2 E^2}{h^3}.$$

Gemäß der Bohrschen Theorie kann man die Frequenzen der verschiedenen Spektrallinien des Elements erhalten, wenn man verschiedene Werte von τ_1 und τ_2 in diese Formel einsetzt. Die Linien können in Spektralserien entsprechend den verschiedenen Werten von τ_2 geordnet werden. Wir wollen nun untersuchen, inwieweit diese Formel imstande ist, die verschiedenen beobachteten Spektralserien wiederzugeben.

Das Wasserstoffspektrum.

501. Das Wasserstoffspektrum erhält man, indem man $E = e$ setzt, und so N die durch

$$(953) \quad N_{\text{H}} = \frac{Mm}{M+m} \frac{2\pi^2 e^4}{h^3}$$

gegebenen Werte N_{H} zuordnet.

Der Wert $\tau_2 = 1$ liefert die Serie

$$\nu = N_{\text{H}} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 2, 3, 4 \dots),$$

von der alle Linien im Ultraviolett liegen sollten. Keine von den Linien dieser Serie war zur Zeit als die ursprüngliche Theorie von Bohr veröffentlicht wurde, bekannt, eine Serie von diesem Typus wurde jedoch seither von Lyman entdeckt¹⁾. Damit die Lymansche Serie mit der von der Theorie vorausgesagten übereinstimme, muß N_{H} gleich der Rydbergschen Konstanten sein. Wir werden sehr bald sehen, daß der für N_{H} durch die Gleichung (953) gelieferte Wert innerhalb der Beobachtungsgenauigkeit genau gleich dieser Konstanten ist.

Der Wert $\tau_2 = 2$ liefert die Serie

$$\nu = N_{\text{H}} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 3, 4, 5 \dots),$$

die mit der wohlbekannteren Balmerreihe zusammenfällt, wenn man annimmt, daß N_{H} gleich der Rydbergschen Konstanten ist.

Der Wert $\tau_2 = 3$ liefert die Serie

$$\nu = N_{\text{H}} \left(\frac{1}{9} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (n = 4, 5, 6 \dots),$$

¹⁾ Nature **93**, 241 (7. Mai 1914).

eine Serie im Ultraroten, von der die ersten zwei Linien ($n = 4, 5$) von Paschen¹⁾ und die drei nächsten von F. S. Brackett²⁾ entdeckt worden sind. Die übrigen Serien $n = 4, 5, 6 \dots$ würden zu weit im Ultrarot liegen, so daß sie sich nicht beobachten lassen.

Das Heliumspektrum.

502. Die Kernladung für Helium beträgt $E = 2e$, und in dem normal ungeladenen Atom sind zwei Elektronen enthalten, die um den Kern kreisen. Wenn jedoch durch Ionisation oder aus einem anderen Grunde das Atom eines von seinen Elektronen verliert, wird in dem übrigbleibenden positiv geladenen Atom ein Elektron enthalten sein, das um einen Kern mit der Ladung $2e$ umläuft. Das Spektrum des positiv geladenen Heliums sollte man demnach erhalten, indem man in der obigen Formel $E = 2e$ setzt. Seine Frequenzen werden demnach durch die Formel (951) gegeben sein, wenn wir N einen Wert N_{He} zuschreiben, der gegeben ist durch

$$(954) \quad N_{\text{He}} = \frac{M' m}{M' + m} \frac{8 \pi^2 e^4}{h^3},$$

worin M' die Masse des Heliumkernes ist.

Die Masse des Wasserstoffkernes ist etwa 1835mal so groß wie die des negativen Elektrons, die des Heliumkernes ist etwa 7300mal so groß wie die des negativen Elektrons. Es können also mit sehr guter Annäherung die Gleichungen (953) und (954) ersetzt werden durch

$$(955) \quad N_{\text{H}} = \frac{2 \pi^2 m e^4}{h^3}, \quad N_{\text{He}} = \frac{8 \pi^2 m e^4}{h^3},$$

die die näherungsweise gültige Beziehung

$$(956) \quad N_{\text{He}} = 4 N_{\text{H}}$$

liefern.

Die Spektralserien werden also durch die Formel

$$(957) \quad \nu = 4 N_{\text{H}} \left(\frac{1}{\tau_2^2} - \frac{1}{\tau_1^2} \right)$$

dargestellt werden.

Die Serie $\tau_2 = 1$ liegt zu weit im Ultraviolett, als daß sie sich noch beachten ließe. Zwei Linien der Serie $\tau_2 = 2$, die eben-

¹⁾ Ann. d. Phys. **27**, 565 (1908).

²⁾ Nature **109**, 209 (16. Febr. 1922).

falls im Ultraviolett gelegen ist, wurden kürzlich von Lyman¹⁾ entdeckt. Die Serie $\tau_2 = 3$ kann in zwei Teile geteilt werden, je nachdem τ_1 gerade oder ungerade ist, und sie ist daher den beiden Serien

$$\nu = N_{\text{H}} \left(\frac{1}{(\frac{3}{2})^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$\nu = N_{\text{H}} \left(\frac{1}{(\frac{3}{2})^2} - \frac{1}{(n + \frac{1}{2})^2} \right).$$

äquivalent.

Diese beiden Serien wurden von Fowler²⁾ im Jahre 1912 in einem Gemisch von Wasserstoff und Helium entdeckt. Zuerst wurden die Serien dem Wasserstoff zugeschrieben, nach dem Erscheinen der Bohrschen Theorie vermutete man jedoch, daß sie dem Helium zugehören könnten. Später gelang es E. J. Evans³⁾, die erste Linie ($\lambda = 4686$) der ersten Serie in einer Röhre zu beobachten, die, wie man annehmen konnte, frei von Wasserstoff war und in der keine Spur der bekannten Wasserstofflinien beobachtet werden konnte.

Die Serie $\tau_2 = 4$ kann man wieder als in zwei Teile zerfallend ansehen, je nachdem, ob τ_1 gerade oder ungerade ist, und diese beiden Teile liefern die Serien

$$(958) \quad \nu = N_{\text{H}} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right)$$

$$(959) \quad \nu = N_{\text{H}} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{(n + \frac{1}{2})^2} \right).$$

Die erste davon ist wieder die Balmerreihe, die nun wieder als eine Heliumserie erscheint. Die beiden Serien fallen aber nur ungefähr zusammen. Ersetzen wir die Näherungsgleichungen (955) durch die exakten Gleichungen (953) und (954), so sieht man, daß die Serien identisch sind bis auf kleine Unterschiede, in dem Werte von N , auf die wir weiter unten zurückkommen werden (§ 503).

Die zweite Serie (959) ist die bekannte „scharfe“ oder Pickeringserie. Sie wurde von Pickering⁴⁾ in dem Spektrum des Sternes ζ -Puppis beobachtet und dem Wasserstoff zu-

1) Nature **104**, 314 (1919).

2) Monthly Notices of the Royal Astron. Soc. **123**, 62 (1912).

3) Phil. Mag. **29**, 284 (1915.)

4) Astrophys. Journ. **4**, 369 (1896) und **5**, 92 (1897).

geschrieben, einfach aus dem Grunde, der, wie man jetzt sieht, nicht zutreffend ist, daß die analoge Serie (958) eine Wasserstoffserie war. Obgleich es keinen direkten experimentellen Beweis gibt, so kann doch kaum ein Zweifel bestehen, daß die Linien dieser Serie vom Helium ausgestrahlt werden.

Für ein eingehenderes Studium des Heliumspektrums verweisen wir auf eine sehr genaue Diskussion von Paschen¹⁾ über das Heliumspektrum in seiner Beziehung zu der Bohrschen Theorie.

Numerische Werte.

503. Setzt man die bekannten numerischen Werte

$$\begin{aligned} h &= 6,554 \cdot 10^{-27}, \\ e &= 4,774 \cdot 10^{-10}, \\ m &= 9,00 \cdot 10^{-28} \end{aligned}$$

in die Formel (955) ein, so findet man, daß der vorausgesagte Wert für N_{H} lautet

$$\frac{2 \pi^2 e^4}{h^3} = 3,284 \cdot 10^{15}.$$

Der beobachtete Wert für N_{H} lautet $3,290 \cdot 10^{15}$. Die Ziffern stimmen innerhalb des wahrscheinlichen Fehlers, der von unserer Unkenntnis der genauen Werte von h , e und m herrührt, so genau überein, und die besondere Verfeinerung der Gleichung (953) ist so klein, daß es nicht nötig ist, sie bei der Bestimmung des absoluten Wertes von N_{H} zu berücksichtigen.

Der Fall liegt anders, wenn wir dazu übergehen, die relativen Werte von N_{H} und N_{He} zu betrachten. An Stelle der Näherungsbeziehung $N_{\text{He}} = 4 N_{\text{H}}$ führen die exakten Gleichungen (953) und (954) zu der exakten Beziehung

$$(960) \quad N_{\text{He}} = \frac{4(M+m)}{M + \frac{1}{4}m} N_{\text{H}},$$

worin M die Masse des Wasserstoffkernes ist und die des Heliumkernes gleich $4M$ angesetzt ist.

Aus einer langen experimentellen Erfahrung weiß man, daß der Wert von M/m ungefähr gleich 1835 ist. Setzen wir diesen Wert ein, so ist das Verhältnis von N_{He} zu N_{H} nach Formel (960)

¹⁾ Bohrs Heliumlinien, Ann. d. Phys. 50, 901 (1916).

gleich 4,001635, während der spektroskopisch beobachtete Wert gleich 4,001632 ist¹⁾.

Es ist eine Folge der Bohrschen Annahme, daß das Wasserstoffatom, für das $E = e$ ist, den Durchmesser haben kann, den man erhält, wenn man $\tau = 1$ setzt, nämlich

$$(961) \quad 2a = \frac{h^2}{2\pi^2 m e^2},$$

und auch Durchmesser gleich dem 4-, 9-, 16-, 25fachen davon. Das normale Wasserstoffatom ist dasjenige, für das der Energieverlust W am größten gewesen ist, das ist also das mit $\tau = 1$. Setzen wir die eben angegebenen numerischen Werte für h , e und m ein, so findet man, daß die Formel (961) für die Bahn im normalen Wasserstoffatom einen Durchmesser $2a = 1,08 \cdot 10^{-8}$ cm voraussagt.

Absorptionsspektren.

504. Diese Theorie läßt eine sehr einfache Erklärung des Absorptionsspektrums eines Gases zu. In einem trägen Gase wird die große Mehrheit der Atome sich im Zustand $\tau = 1$ befinden. Nehmen wir an, daß eine Strahlung in ganzen Quanten durch dieses Gas hindurchgeht, so kann ein Quantum nur dann absorbiert werden, wenn es entweder gerade imstande ist, das Elektron auf eine andere Bahn zu werfen, oder das Elektron überhaupt ganz in Freiheit zu setzen. Das Absorptionsspektrum wird also einfach aus der Serie $\tau = 1$ in Formel (951) allein bestehen mit einem kontinuierlichen Absorptionsband, das von dem Kopfe ($\tau_1 = \infty$) dieser Serie nach aufwärts sich erstreckt. Der Bereich, der von diesem Bande überdeckt wird, stimmt genau mit demjenigen überein, in dem ein photoelektrischer Effekt eintritt, und das Vorhandensein von Absorption, das sich in diesem Bande zeigt, würde nach der Bohrschen Theorie ein Beweis für das wirkliche Stattfinden photoelektrischer Wirkungen sein.

R. W. Wood²⁾ hat das Absorptionsspektrum von Natriumdampf untersucht, und hat gefunden, daß es genau von der durch die Bohrsche Theorie verlangten Art ist. 50 Linien wurden im Absorptionsspektrum beobachtet, deren Lagen genau mit jener der

¹⁾ Fowler, Phil. Trans. 214, A, 258 (1914).

²⁾ Physical Optics, S. 513 (1911) oder Bohr, l. c. S. 17.

Hauptserie des Natriums übereinstimmen, und ferner wurde noch ein kontinuierliches Absorptionsband aufgefunden, das an dem Kopfe dieser Serie beginnt und sich bis ins äußerste Ultraviolett erstreckt.

Röntgenspektren.

505. Im Jahre 1913 zeigte Moseley¹⁾, daß die Frequenzen im Röntgenspektrum jedes Elementes gegeben seien durch die Formel

$$\nu = N_H(n - \sigma)^2 \left(\frac{1}{\tau_2^2} - \frac{1}{\tau_1^2} \right),$$

worin N_H die gewöhnliche Rydbergsche Konstante für Wasserstoff gemäß Gleichung (953), τ_1 und τ_2 ganze Zahlen, n eine Konstante für das betrachtete Element, nämlich seine Atomnummer und σ klein gegen n ist; σ bleibt für alle Linien gleich, von denen man annimmt, daß sie von demselben Elektronenring herühren.

Die Moseleysche Formel wird mit unserer früheren Formel (951) identisch, wenn man setzt

$$E = (n - \sigma) e$$

und sie sollte daher die Frequenzen der Strahlung von einem Atom liefern, in dem die Bahnen durch den Bohrschen Mechanismus bestimmt und die Kraft zum Mittelpunkte hin gleich $(n - \sigma) e/r^2$ wäre. In einem Element mit der Atomnummer n ist die Ladung des Kernes ne , die Kraft auf ein Elektron jedoch ist die Resultierende aus einer Anziehungskraft ne/r^2 zum Kerne hin und einer Abstoßungskraft von den anderen Elektronen des Atoms. Moseley zeigte, daß die kleine Größe σ derartige Werte besitzt, daß die übrigbleibende Kraft $\sigma e/r^2$ sehr gut diesen anderen Elektronen zugeordnet werden kann. Die Bohrsche Theorie scheint also den Schlüssel, sowohl zu der Spektroskopie des Sichtbaren, als auch zu der der Röntgenstrahlen zu liefern. Wenn wir von den optischen zu den Röntgenspektren übergehen, deren Strahlung 1000- bis 100 000 mal so große Frequenzen hat, als die optischen Spektren, so sieht man, daß die Emission der Strahlung noch immer von denselben von Bohr entdeckten Prinzipien beherrscht wird.

¹⁾ Phil. Mag. 26, 1024 (1913).

Bandenspektren.

506. In den letzten Jahren hat man aus den Vorstellungen der Quantentheorie heraus sehr erfolgreich theoretische Interpretationen für die Bandenspektren entwickelt. Das gewöhnliche Bandenspektrum besteht aus einer großen Anzahl von Linien, die sich gegen die „Köpfe“ der Banden in überraschend regelmäßiger Weise zusammendrängen. In einer einzelnen Bande erhält man die Wellenzahlen mit großer Genauigkeit, wenn man dem m in einer Formel vom Typus $A + Bm + Cm^2$ ganzzahlige Werte zuschreibt, wo A, B, C für die besondere betrachtete Bande Konstanten sind.

Die Bandenspektren haben ihren Ursprung von ganzen Molekülen, die entweder Moleküle eines einzelnen Elementes oder einer chemischen Verbindung sein können. Außer der subatomaren Energie der Elektronen, aus denen seine Atome aufgebaut sind, kann ein Molekül auch noch Energie der Rotation und Energie der Schwingung seiner Atome gegeneinander besitzen.

Als Vorbereitung für die Diskussion der Energie eines vollständigen Moleküls können wir die Energie eines einfachen Bohrschen Atoms betrachten, bei dem ein einziges Elektron mit der Masse m eine Kreisbahn vom Radius a um einen Kern mit der Masse M beschreibt. Mit K, k mögen die Trägheitsradien des Kernes beziehungsweise der Masse bezeichnet werden. Würde man die Massen in einem Abstand a voneinander halten und würde man den so hergestellten starren Körper ω -mal pro Sekunde um seinen Schwerpunkt rotieren lassen, dann würde die kinetische Energie dieser Bewegung betragen

$$(962) \quad \frac{1}{2} \left(MK^2 + mk^2 + \frac{Mm}{M+m} a^2 \right) (2\pi\omega)^2.$$

Numerisch sind die Glieder MK^2 und mk^2 in der Klammer sehr klein gegen das übrigbleibende Glied $\frac{Mm}{M+m} a^2$. Wir können also die Energie der Rotation mit guter Annäherung ausdrücken durch

$$(963) \quad \frac{1}{2} \frac{Mm}{M+m} (2\pi\omega a)^2.$$

Das ist genau dieselbe Formel, die, wie wir in § 499 angenommen haben, die kinetische Energie der Bahnbewegung im

Bohrschen Atom darstellt. Es zeigt sich also, daß die Energie zur Beschreibung einer Bahn in der x, y -Ebene als Energie der Rotation eines starren Körpers um die Achse Oz aufgefaßt werden kann. Wenn also, wie die Bohrsche Theorie zugrunde legt, die Bahnenergie in Quanten zerfällt, dann ist es klar, daß auch die Rotationsenergie in Quanten zerfallen muß.

Rotiert allgemein ein Körper mit der Masse M und dem Trägheitsradius k mit der Geschwindigkeit von ω Umdrehungen pro Sekunde, dann wird seine kinetische Energie der Rotation gleich sein

$$\frac{1}{2} M k^2 (2 \pi \omega)^2.$$

Die Bohrsche Annahme, daß die doppelte kinetische Energie gleich einer ganzen Anzahl von Quanten sein soll, läßt sich durch die Gleichung

$$(964) \quad 4 \pi^2 M k^2 \omega = \tau h$$

ausdrücken. Für einen starren Körper werden die einzigen möglichen Werte für ω eine Reihe von diskreten Werten in arithmetischer Progression bilden. Ändert sich k mit ω , dann sind die Werte für ω nach wie vor diskret, sie folgen jedoch einem weniger einfachen Gesetz. Nach der Quantentheorie unterscheidet sich also die Dynamik der Rotation sehr stark von jener der klassischen Mechanik.

Die Dynamik einer Schwingung der Atome relativ zueinander kann in derselben Weise behandelt werden; ist ν die Frequenz einer Schwingung, dann muß ihre kinetische Energie die Form $\frac{1}{2} \tau h \nu$ haben, worin τ eine ganze Zahl ist. Die Erklärung der Bandenspektren gründet sich auf die Annahme, daß, wenn die Gesamtenergie eines Moleküls sich um einen Betrag ΔW ändert, eine Strahlung von einer Frequenz ν ausgesendet wird, die durch $\Delta W = h \nu$ definiert ist, eine Annahme, die offenbar die Bohrsche im Hinblick auf die Atomstrahlung als Spezialfall einschließt.

Eine Zusammenfassung der Methoden und Resultate der Theorie findet man in Nature vom 14. Juni 1924. Die Quantentheorie verspricht hier nicht weniger erfolgreich zu sein, als in dem einfacheren Problem der Linienspektren der Elemente.

507. Wir werden in diesem Kapitel auf die weitere Entwicklung der Bohrschen Theorie nicht eingehen. Wir haben jedenfalls genug Beweismaterial erbracht, aus dem hervorgeht, daß die Quantenhypothese imstande ist, im großen und ganzen

wenigstens die Erscheinungen der Linienspektren zu erklären, die sich auf Grund der klassischen Mechanik nicht erklären ließen. Wir werden dieses Kapitel damit beschließen, indem wir ähnliche Beweise zugunsten der Quantentheorie aus den Erscheinungen der spezifischen Wärme ableiten. Das folgende Kapitel wird die theoretische Grundlage der Quantendynamik mehr im einzelnen diskutieren, und wir werden dann imstande sein, die weitere Theorie der Linienspektren in systematischerer Weise zu besprechen, als es im bisherigen Stadium möglich wäre.

Spezifische Wärmen.

508. Aus der kurzen Skizze der Bohrschen Theorie, die wir bisher entworfen haben, wird es wohl klar geworden sein, daß nach dieser Theorie die Möglichkeit besteht, daß die innere Energie eines Atoms vollkommen unabhängig von der Temperatur des Gases ist, zu dem das Atom gehört. Eine solche Unabhängigkeit ist, wie wohl nicht besonders bemerkt werden muß, in vollkommenem Widerspruch mit den Prinzipien des klassischen Systems der Mechanik. Ganz unabhängig von der Quantentheorie besitzen wir ein erdrückendes Beweismaterial dafür, daß eine solche Unabhängigkeit tatsächlich vorhanden ist, wobei vielleicht das zwingendste Argument durch die Erscheinung der Radioaktivität geliefert wird. Es ist über jeden Zweifel sichergestellt, daß der radioaktive Prozeß aus einer Reihe von Atomzerfällen besteht, so daß der Prozeß sicherlich durch Änderungen in der inneren Energie des Atoms beeinflußt werden müßte, wenn ein solcher bestände. Wenn also eine Erhöhung der Temperatur eine Änderung der inneren Energie eines Atoms hervorrufen würde, so würde sich dies höchstwahrscheinlich in einer Änderung in dem Ablauf der radioaktiven Vorgänge äußern. Man hat jedoch gefunden, daß diese Prozesse einen gleichmäßigen Ablauf haben, der von Temperaturänderungen vollkommen unbeeinflussbar ist. Man findet, daß genau gleich viele Atomexplosionen bei 5° abs. vor sich gehen wie bei 500° C, woraus wir schließen können, daß die innere Energie der Atome sich beim Übergang von einer dieser Temperaturen zu der anderen nicht ändert.

Daraus folgt, daß die innere Energie des Atoms nicht in die spezifische Wärme eintreten kann, so daß man bei Berechnungen der spezifischen Wärme die Atome als starre Körper ansehen kann.

Die spezifischen Wärmen der Gase.

509. Wir werden finden, daß viele von den Schwierigkeiten, die uns in Verbindung mit den spezifischen Wärmen der Gase aufgestoßen sind, sich den neuen Vorstellungen fügen, die die Quantentheorie zu unserer Verfügung gestellt hat. Wir wollen der Reihe nach die verschiedenen Arten von Gasen betrachten.

510. Einatomige Gase. Das Molekül eines einatomigen Gases ist identisch mit dem Atom, und besteht aus einem einzelnen massebehafteten positiven Kern, der von einer Anzahl n von negativen Elektronen umgeben ist. Für eine solche Struktur wird der Wert von Mk^2 von der Größenordnung nma^3 sein, worin a der mittlere Abstand vom Kern zu den Elektronen ist. Der Wert von m ist $9 \cdot 10^{-28}$, a ist von der Größenordnung 10^{-8} , so daß Mk^2 von der Größenordnung $n \cdot 10^{-43}$ sein wird. Für die nächstlangsamere Rotation nach $\omega = 0$ zeigt Gleichung (964), daß $Mk^2 \omega$ gleich $h/4\pi^2$ oder $1,64 \cdot 10^{-28}$ sein muß. ω muß also von der Größenordnung $10^{15}/n$ sein.

Nach der numerischen Berechnung des § 492 ist es nun klar, daß eine Rotation, die nur ein Energiequantum besitzt, schon eine Energie hat, die sehr vielmal größer ist als die Energie der Translationsbewegung eines Moleküls des Gases bei allen gebräuchlichen Temperaturen. Daraus folgt, wie in § 492, daß nur ein verschwindend kleiner Bruchteil des ganzen Systems der Moleküle überhaupt eine Rotation aufweisen wird. Oder wenn wir die Sache so auffassen, daß die Bewegung eines Elektrons auf seiner Bahn eine Rotation darstellt, dann werden sehr wenige Moleküle eine Rotation außer dem einen Quantum aufweisen, das notwendig ist, damit das Molekül bestehen kann. Wie auch immer wir die Sache ansehen, wir werden zu demselben Resultat geführt, nämlich, daß die Energie der Rotation bei allen gebräuchlichen Temperaturen sehr angenähert unabhängig von der Temperatur ist.

Die Energie der Rotation wird also nicht in die spezifischen Wärmen eingehen. Wir haben bereits gesehen, daß dasselbe wahrscheinlich in bezug auf die innere Energie der Fall ist, woraus hervorgeht, daß die spezifischen Wärmen der einatomigen Gase ebenso groß sein müssen, als ob die Moleküle harte strukturlose Punkte wären.

Dieses Resultat steht in vollem Einklang mit dem Experiment (vgl. die Tabelle auf S. 242). Es beseitigt die Schwierigkeiten, die, wie wir in § 250 fanden, sich einer Erklärung der spezifischen Wärmen auf dem Boden der klassischen Mechanik in den Weg stellen.

511. Zweiatomige Gase. Das zweiatomige Molekül besteht aus zwei positiven Kernen, die von bewegten Elektronen umgeben sind. Die die beiden Kerne verbindende Gerade soll die Kernachse genannt werden; sie bildet eine ungefähre Symmetrieachse für das Molekül.

Die Berechnung des letzten Abschnittes läßt sich auf zweiatomige Moleküle nur für Rotationen um die Kernachse allein anwenden. Es zeigt sich, daß diese Rotationen nicht in die spezifischen Wärmen eingehen können.

Für Rotationen um Achsen senkrecht zur Kernachse nimmt die Berechnung eine andere Gestalt an. Der Wert von Mk^2 kann mit sehr großer Annäherung durch $M_1 a_1^2 + M_2 a_2^2$ ersetzt werden, wo M_1, M_2 die Massen der Kerne und a_1, a_2 ihre Abstände vom Schwerpunkt des Moleküls bezeichnen. Für ein Molekül, das außer den beiden Kernen noch aus n Elektronen besteht, wird das Molekulargewicht angenähert gleich $2n$ sein, so daß $M_1 + M_2$ ungefähr gleich n -mal der Masse des Wasserstoffmoleküls, sagen wir also $3n \cdot 10^{-24}$ g, sein wird. Setzen wir a_1 und a_2 beide mit der Größenordnung 10^{-8} cm an, so wird Mk^2 von der Größenordnung $3n \cdot 10^{-40}$ sein und die langsamste nach der Quantentheorie zulässige Rotation wird nun nach Gleichung (964) eine Frequenz von der Größenordnung $10^{12}/2n$ haben. Die kinetische Energie dieser Rotation, die gleich $\frac{1}{2}h$ -mal ihrer Frequenz ist, wird die Größenordnung $2 \cdot 10^{-15}/n$ erg haben.

Für alle zweiatomigen Gase ist dies klein im Vergleich zu der Energie der Translation des Moleküls bei 0°C . Bei 0°C also und allen höheren Temperaturen wird das Zerfallen der Rotation in Quanten nicht sehr die Gesamtenergie der Rotation beeinflussen und die spezifischen Wärmen werden ungefähr gleich jenen sein, die von der gewöhnlichen Mechanik unter der Annahme vorausgesetzt werden, daß man Rotationen um die Symmetrieachse vernachlässigen kann.

Die Energie der Rotation, die einem einzelnen Quantum entspricht, nämlich $2 \cdot 10^{-16}/n$ erg, ist jedoch vergleichbar mit der Translationsenergie des Moleküls bei sehr tiefen Temperaturen. Für Sauerstoff ($n = 16$) ist $2 \cdot 10^{-16}/n$ ungefähr gleich $1,3 \cdot 10^{-17}$, während die Energie eines Freiheitsgrades der Translation bei 1° abs. ungefähr gleich $0,7 \cdot 10^{-17}$ ist. Bei den tiefsten Temperaturen werden also bloß einige wenige Moleküle auch nur ein Quantum von Rotationsenergie besitzen, und die spezifischen Wärmen werden sich denen der einatomigen Gase nähern.

Wie bereits in § 252 erwähnt wurde, ist dies genau die Sachlage, wie man sie experimentell im Falle der einfacheren zweiatomigen Gase, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxyd und Luft gefunden hat. Für diese Gase ist der Wert von γ des Verhältnisses der spezifischen Wärmen gleich $1\frac{2}{5}$ bei gewöhnlichen Temperaturen und scheint sich bei den tiefsten Temperaturen dem Wert $1\frac{2}{3}$ zu nähern.

Gleichzeitig scheinen die spezifischen Wärmen einer Anzahl zweiatomiger Gase¹⁾ (z. B. Cl_2 , B_2 , I_2 , BI , ClI) eine größere innere Energie anzuzeigen, als man bei nur zwei Freiheitsgraden der Rotation erwarten sollte. Es ist möglich, daß in diesen Fällen noch eine zusätzliche innere Energie vorhanden ist, die von einer Schwingungsbewegung der Atome im Innern des Moleküls herrührt.

512. Mehratomige Gase. Diese unterscheiden sich von den zweiatomigen Gasen darin, daß die Moleküle im allgemeinen keine Kernachse haben werden. Die Rotationsenergie bei gewöhnlichen Temperaturen wird dann drei Freiheitsgraden entsprechen; dazu muß man noch innere Schwingungsenergie von unbekanntem Betrag hinzufügen.

Eine große Zahl von Spezialarbeiten bezüglich der Rotation von Molekülen ist mit bemerkenswertem Erfolg von Bjerrum²⁾, Planck³⁾, Rubens und Hettner⁴⁾ und Hettner allein⁵⁾ ausgeführt worden. Für ein Studium derselben verweisen wir auf die Originalarbeiten.

¹⁾ Vgl. § 253.

²⁾ Nernst-Festschrift, S. 90 (1912).

³⁾ Ann. d. Phys. **52**, 491 (1917) und **53**, 241 (1917).

⁴⁾ Preuß. Akad. d. Wiss., S. 167 (1916); Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **18**, 154 (1916).

⁵⁾ Ann. d. Phys. **55**, 545 (1918).

Die spezifischen Wärmen der festen Körper.

513. Es bestehen gute Gründe dafür, anzunehmen, daß ein fester Körper eher als eine Anhäufung von Atomen, als von Molekülen anzusehen ist; wir können nicht sagen, daß ein individuelles Atom in einem festen Körper gerade mit einem anderen bestimmten Atom oder bestimmten Atomen so verbunden ist, daß sie ein Molekül bilden. Um ein bestimmtes Beispiel herauszugreifen, ist von W. H. Bragg und W. L. Bragg ¹⁾ gezeigt worden, daß in einem Kochsalzkristall jedes Natriumatom genau gleich weit von sechs Chloratomen entfernt ist, und daß es mit keinem von diesen 6 Atomen enger verbunden ist als mit einem anderen.

Wir betrachten nun eine feste Masse, die aus genau gleichen Atomen, jedes von der Masse m , aufgebaut ist. N Atome mögen ein Gramm des festen Körpers ausmachen, so daß $Nm = 1$. Werden diese Atome als Punkte angesehen, so wird der feste Körper $3N$ Freiheitsgrade pro Gramm besitzen. Jede mögliche Verschiebung des festen Körpers wird die potentielle Energie verändern, so daß jeder Freiheitsgrad sowohl potentielle als auch mit ihm verbundene kinetische Energie besitzen wird, und die Energie eines Gramms des festen Körpers aus $6N$ quadratischen Gliedern bestehen wird.

Nach der klassischen Mechanik wird die Energie dieser Glieder gleich $3NR T$ sein und wir erhalten für die spezifische Wärme der Substanz bei konstantem Volumen

$$C_v = \frac{1}{J} \frac{d}{dt} (3NR T) = \frac{3NR}{J}.$$

Daraus folgt, da $Nm = 1$,

$$(965) \quad m C_v = \frac{3R}{J}$$

gleich einer Konstanten. Bezeichnet m_h die Masse des Wasserstoffatoms, dann ist m/m_h das Atomgewicht des betrachteten Elementes, bezogen auf das Wasserstoffatom als Einheit, und

$$\frac{m}{m_h} C_v = \frac{3}{J} \frac{R}{m_h} = 5,92,$$

¹⁾ Roy. Soc. Proc. 88 A, 428 (1913); siehe auch W. L. Bragg, ebenda 89 A, 468 (1913).

wenn man den Wert von $R/m_h = 8,254 \cdot 10^7$ aus der Tabelle auf S. 154 einsetzt. Ist a das Atomgewicht, bezogen auf $O = 16$, so verwandelt sich die Beziehung in

$$a C_v = 5,96.$$

Dies drückt das Gesetz von Dulong und Petit aus, daß das Produkt aus dem Atomgewicht eines Elementes und seiner spezifischen Wärme konstant ist.

514. In einem festen Körper muß man ebenso wie bei einem Gase zwischen der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen und der bei konstantem Druck unterscheiden, wobei der Unterschied zwischen diesen beiden von der Größe der Arbeit abhängt, die nötig ist, um den erhitzten festen Körper wiederum auf sein ursprüngliches Volumen zu komprimieren. Wenn man die Bestimmungen der spezifischen Wärme so korrigiert, daß sie sich auf konstantes Volumen beziehen, so findet man, daß das Produkt $a C_v$ bei hohen Temperaturen nahezu konstant ist, und fast genau den von der Theorie vorausgesagten Wert 5,96 hat¹⁾.

Ogleich man nun in Übereinstimmung hiermit findet, daß die Atomwärme $a C_v$ bei hohen Temperaturen gleich 5,96 ist, so hat man doch einen sehr bemerkenswerten Abfall bei tiefen Temperaturen entdeckt, so daß man sich $a C_v$ als Funktion der Temperatur denken muß. Das ist aber genau das, was wir nach der Quantentheorie erwarten sollten. Die folgende Untersuchung über den Wert der Atomwärme als Funktion der Temperatur rührt von Debye²⁾ her, und wir werden finden, daß die erhaltenen Resultate sehr gut mit dem Experiment übereinstimmen.

Debyes Theorie der spezifischen Wärme.

515. Die Masseneinheit des festen Körpers enthält N Atome und muß daher, wie wir gesehen haben, $3 N$ Freiheitsgrade besitzen, und daher $3 N$ unabhängige Schwingungen. Diese Schwingungen mögen als verschiedene Wellenbewegungen in dem festen Körper angesehen werden, und sie können daher nach ihrer Frequenz nach der bereits im letzten Kapitel benutzten Methode

¹⁾ Siehe Nernst und Lindemann, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 1911, S. 817; ferner Nernst, *Ann. d. Phys.* **36**, 395 (1911) und einen Bericht in *La Théorie du Rayonnement et les Quanta*, S. 254.

²⁾ *Ann. d. Phys.* **39**, 789 (1912).

klassifiziert werden. Schreiben wir ν für die Frequenz ($\nu = p/2\pi$), so wird die Anzahl der Schwingungen, deren Frequenzen innerhalb des Bereiches $d\nu$ liegen, im Volumen V , das von der Masseneinheit eingenommen wird, gleich sein (vgl. § 463)

$$(966) \quad \frac{p^2 dp}{\pi^2} \left(\frac{1}{2a_1^3} + \frac{1}{a_2^3} \right) V = 8\pi V \left(\frac{1}{2a_1^3} + \frac{1}{a_2^3} \right) \nu^2 d\nu.$$

Es ist klar, daß die Gesamtzahl der Schwingungen, wenn wir angenommen hätten, daß ν alle Werte von 0 bis ∞ annehmen könnte, unendlich groß sein würde, während wir doch wissen, daß sie gleich $3N$ ist. Genau so wie in § 499 ist dem ν durch die grobkörnige Struktur des Mediums eine Grenze gesetzt, und nach dem Vorgang von Debye können wir ähnlich, wie wir es früher gemacht haben, eine vereinfachende Annahme machen. Wir wollen annehmen, daß die Formel (966) die Anzahl der Schwingungen von $\nu = 0$ bis zu einer Grenze ν_m genau darstellt, die durch die Bedingung bestimmt ist, daß die Gesamtzahl der Schwingungen innerhalb dieses Bereiches gleich der benötigten Gesamtzahl $3N$ sein soll; wir nehmen demnach an, daß es keine Schwingungen mit einer höheren Frequenz als ν_m gibt. Die Gleichung für ν_m lautet demgemäß

$$(967) \quad \frac{8}{3} \pi V \left(\frac{1}{2a_1^3} + \frac{1}{a_2^3} \right) \nu_m^3 = 3N.$$

Hier sind a_1, a_2 die Geschwindigkeiten von Kompressions- und Verschiebungswellen in dem festen Körper, und daher durch bekannte Ausdrücke aus den elastischen Konstanten der Substanz ausdrückbar, während $V = 1/\rho$ und $N = 1/m$ ist.

Nach der Quantentheorie müssen wir annehmen, daß die mittlere Energie jeder der Schwingungen von der Frequenz ν , die in dem Ausdruck (967) aufgezählt sind, nicht gleich RT , sondern gleich

$$\frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{RT}} - 1}$$

ist. Die Gesamtenergie E der $3N$ Schwingungen eines Grammes der Substanz ist demnach gleich

$$(968) \quad E = \int_0^{\nu_m} 8\pi V \left(\frac{1}{2a_1^3} + \frac{1}{a_2^3} \right) \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{RT}} - 1} \nu^2 d\nu$$

oder, wenn wir die Beziehung (967) benutzen,

$$(969) \quad E = 9 N \int_0^{\nu_m} \frac{h \nu^3}{e^{R T} - 1} \frac{d\nu}{\nu_m^3}.$$

Leider ist es nicht möglich, dieses Integral, außer in Spezialfällen, in geschlossener Form auszuwerten.

516. Bei hohen Temperaturen ist T groß, so daß der Exponent $h\nu/R T$ der Potenz im Nenner eine kleine Größe wird. Der Nenner kann daher durch $h\nu/R T$ ersetzt werden, und das Integral läßt sich nun direkt ausführen, wobei es den Wert

$$(970) \quad E = 3 N R T$$

liefert, der mit dem aus der klassischen Mechanik gelieferten Wert identisch ist, was ja auch offenbar notwendig der Fall sein muß.

517. Bei tiefen Temperaturen ist T klein, so daß der Exponent $h\nu/R T$ groß ist. Der Nenner in dem Integral der Gleichung (969) wird nun eine große Zahl, ausgenommen dann, wenn ν klein ist. Der ganze Wert von E wird also von kleinen Werten von ν bestritten und der Wert ist sehr angenähert ebenso groß, als ob das Integral über den ganzen Bereich von $\nu = 0$ bis $\nu = \infty$ erstreckt würde.

Dieses bestimmte Integral läßt sich leicht auswerten. Wir haben

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \int_0^{\infty} x^3 (e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \dots) dx.$$

Das Integral auf der rechten Seite kann man gliedweise berechnen. Sein Wert lautet

$$6 \left(1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \frac{1}{4^4} + \dots \right) = \frac{\pi^4}{15} = 6,495.$$

Wenn also T klein ist, nimmt Gleichung (969) die Gestalt

$$(971) \quad E = 9 N \frac{(R T)^4}{(h \nu_m)^3} \cdot 6,495$$

an.

Die spezifische Wärme bei beliebiger Temperatur ist gleich

$$C_v = \frac{1}{J} \frac{dE}{dT}.$$

Wenn T groß ist, so nimmt die spezifische Wärme nach Gleichung (970) den konstanten Grenzwert an

$$(972) \quad C_v = 3NR/J \equiv C_\infty.$$

Wenn T klein ist, so lautet der Wert von C_v nach Gleichung (971)

$$(973) \quad C_v = \frac{36NR}{J} \left(\frac{RT}{h\nu_m} \right)^3 \cdot 6,495.$$

Wir schreiben Θ anstatt $h\nu_m/R$, so daß Θ eine jeder Substanz zugeordnete charakteristische Temperatur ist. Nach Gleichung (967) ist Θ gegeben durch

$$(974) \quad \Theta^3 = \frac{9Nh^3}{8\pi R^3 V \left(\frac{1}{2a_1^3} + \frac{1}{a_2^3} \right)},$$

so daß es möglich ist, Θ aus den elastischen Konstanten der Substanz zu bestimmen.

Gleichung (973) nimmt nun die Gestalt

$$(975) \quad C_v = 77,94 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 C_\infty$$

an.

Bei niedrigen Temperaturen ändert sich also C_v wie T^3 .

518. Wir schreiben nun wie oben Θ für $h\nu_m/R$ und setzen

$$\frac{h\nu}{RT} = \frac{\Theta}{T} \frac{\nu}{\nu_m} = x.$$

Die allgemeine Gleichung (969) kann nun in der Form

$$E = 9N \int \left(\frac{RT}{h} \right)^4 \frac{h}{\nu_m^3} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

geschrieben werden, worin die Integrationsgrenzen von $\nu = 0$ bis $\nu = \nu_m$ reichen und daher von $x = 0$ bis $x = \Theta/T$. Die Gleichung kann weiter nochmals umgeformt werden in

$$E = 9NRT \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_{x=0}^{x=\Theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

und es ist nun klar, daß E die Form

$$E = 9NRT \times (\text{einer Funktion von } \Theta/T \text{ allein})$$

haben muß.

Da ferner wiederum

$$C_v = \frac{1}{J} \frac{dE}{dT}$$

ist, ist es klar, daß C_v die Gestalt

$$C_v = \frac{9NR}{J} \times (\text{einer Funktion von } \Theta/T \text{ allein})$$

haben wird oder, anders geschrieben,

$$C_v = \frac{3NR}{J} f\left(\frac{\Theta}{T}\right) = C_\infty f\left(\frac{\Theta}{T}\right).$$

Das Verhältnis C_v/C_∞ ist also eine Funktion von Θ/T allein. Die Atomwärme bei irgend einer Temperatur ist nun gegeben durch

$$(976) \quad a C_v = 5,96 f\left(\frac{\Theta}{T}\right).$$

Einzelheiten der Auswertung und Berechnung der Funktion f findet man in der Arbeit von Debye¹⁾. Die folgende Tabelle enthält die für die Funktion $f(\Theta/T)$ gefundenen Werte

$\frac{T}{\Theta}$	$f\left(\frac{\Theta}{T}\right)$	$\frac{T}{\Theta}$	$f\left(\frac{\Theta}{T}\right)$	$\frac{T}{\Theta}$	$f\left(\frac{\Theta}{T}\right)$
∞	1,000	0,8	0,926	0,20	0,369
4	0,997	0,7	0,904	0,15	0,213
3	0,994	0,6	0,872	0,10	0,0758
2	0,988	0,5	0,825	0,075	0,0328
1,5	0,978	0,4	0,745	0,050	0,00974
1,0	0,952	0,3	0,607	0,025	0,00122
0,9	0,941	0,25	0,503	0,000	0,000

Vergleich mit dem Experiment.

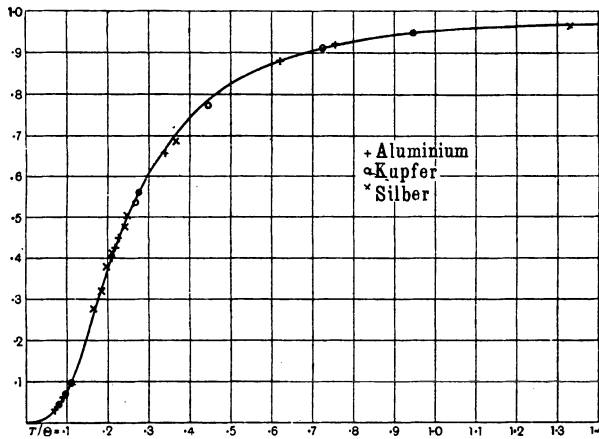
519. Für den Vergleich der Debyeschen Theorie mit dem Experiment steht ein großes Beobachtungsmaterial zur Verfügung. Die Kurve in Fig. 25 stellt den theoretischen Wert von $f(\Theta/T)$ dar, während die Zeichen +, \circ und \times Werte dieser Funktion

¹⁾ l. c. S. 812.

zeigen, die aus beobachteten spezifischen Wärmen von Aluminium, Kupfer bzw. Silber abgeleitet sind. Man sieht, daß die Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung außerordentlich gut ist.

Bei diesem Vergleich zwischen Theorie und Versuch, wurde angenommen, daß Θ eine verfügbare Konstante sei, und es wurde dem Θ jener Wert zugeschrieben, der die beste Anpassung der

Fig. 25.



Beobachtungen an die Kurve herbeiführt. Diesen Wert von Θ wollen wir als den beobachteten Wert von Θ bezeichnen. Der Wert von Θ kann jedoch direkt aus den elastischen Konstanten mit Benutzung der Gleichung (974) berechnet werden, so daß Θ keineswegs eine verfügbare Konstante ist. Die folgende Tabelle enthält die beobachteten Werte von Θ , die von Debye benutzt worden sind, und auch die aus den elastischen Konstanten berechneten Werte:

Element	Θ (beobachtet)	Θ (berechnet)
Aluminium	396	399
Kupfer	309	329
Silber	215	212
Blei	95	72

Man sieht, daß die Übereinstimmung zwischen den beobachteten Werten von Θ und den aus den elastischen Konstanten berechneten beträchtlich weniger gut ist als die in Fig. 25 sich zeigende Übereinstimmung. Das ist jedoch nicht allzu verwunderlich. Die beobachteten Werte von Θ und die aus den elastischen Konstanten berechneten werden bloß dann übereinstimmen, wenn wir großes Gewicht gerade auf den Teil der Debyeschen Theorie legen, der offenbar der schwächste ist, nämlich die Annahme, daß die Schwingungen des festen Körpers vollkommen plötzlich bei einer scharf bestimmten Frequenz ν_m abbrechen. Sobald man diese Annahme durch etwas Allgemeineres ersetzt, bekommen die zwei Werte von Θ verschiedene Bedeutungen.

Diese Überlegungen beziehen sich nicht auf Messungen bei tiefen Temperaturen. Hier ist, wie wir bereits zu bemerken Gelegenheit hatten, praktisch die ganze Wärmeenergie des festen Körpers in den Schwingungen von niedriger Frequenz enthalten, und es wird dann also unwesentlich, daß wir eine Maximalfrequenz ν_m angenommen haben. Gemäß dem bereits in § 516 Gesagten kann man das allgemeine Integral (968) für die Energie der Wärmeschwingungen durch ein ähnliches Integral ersetzen, in dem die Integration sich über alle möglichen Frequenzen von $\nu = 0$ bis $\nu = \infty$ erstreckt. Wir haben also für tiefe Temperaturen

$$E = \int_0^{\infty} 8\pi V \left(\frac{1}{2a_1^3} + \frac{1}{a_2^3} \right) \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{RT}} - 1} \nu^2 d\nu.$$

Die Integration kann wie in § 517 ausgeführt werden, und wir erhalten schließlich unsere frühere Gleichung (975), ohne irgend einen Gebrauch von der angenommenen Maximalfrequenz ν_m zu machen, wobei Θ durch die Gleichung (974) definiert ist und daher damit identisch ist, was wir den „berechneten“ Wert von Θ genannt haben.

Daraus folgt, daß Beobachtungen der spezifischen Wärme bei sehr tiefen Temperaturen einen Prüfstein für jene Teile der Debyeschen Theorie abgeben, die nicht von der Annahme einer scharf definierten Grenzfrequenz abhängen.

Einige ausgezeichnete Messungen der spezifischen Wärme von Kupfer bei Temperaturen zwischen 14 und 90° absolut sind

von Keesom und Kamerlingh Onnes¹⁾ angestellt worden. Sie erhalten die folgenden Werte:

T (Grad abs.)	C_v	Θ
14,51	0,0396	329,6
15,59	0,0506	326,3
17,17	0,0687	324,6

Die in der letzten Spalte enthaltenen Werte von Θ sind jene, die man aus der Gleichung (975) durch Einsetzen des beobachteten Wertes von C_v berechnet. Der Wert von Θ für Kupfer, den man aus den bekannten elastischen Konstanten berechnet, ist 329°, und wir sehen, daß der durch die Experimente von Keesom und Kamerlingh Onnes gegebene Wert sich sehr eng an diesen Wert bei tiefen Temperaturen anschließt.

Wir erwähnen auch eine frühere Beobachtungsreihe derselben Experimentatoren bezüglich der Atomwärme des Bleies²⁾. Diese liefert übereinstimmend einen Wert von Θ von etwa 86° bei tiefen Temperaturen, die Autoren sehen jedoch ihre Beobachtungen als weniger genau an als ihre späteren Beobachtungen an Kupfer.

Erweiterungen der De by eschen Theorie.

520. Es sind Versuche unternommen worden, die Debyesche Theorie präziser zu gestalten und sie auf andere Substanzen als chemische Elemente auszudehnen.

Eine feste Masse einer zusammengesetzten Substanz kann man nicht als Anhäufung gleicher Atome behandeln, jedoch kann man sich sie als Anhäufung gleicher Moleküle denken, von denen jedes innere Schwingungen von der bereits in § 510 betrachteten Art ausführt. Summiert man die Beträge von den inneren Schwingungen der Moleküle und von den Bewegungen der Moleküle in den elastischen Wellen des festen Körpers, so erhalten

¹⁾ Verslag Amsterdam Akad. 26. Juni, 1915, S. 335, oder Commun. from the Phys. Lab. of Leiden, Nr. 147 a.

²⁾ Verslag Amsterdam Akad. 31. Oktober, 1914, S. 792, oder Commun. from the Phys. Lab. of Leiden, Nr. 143.

wir als Gesamtenergie von N Molekülen des festen Körpers einen Ausdruck von der Gestalt

$$(977) \quad E = 9N \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \cdot \frac{d\nu}{\nu_m^3} + N \sum \frac{h\nu_1}{e^{h\nu_1/kT} - 1}.$$

Hier erstreckt sich die Summation im zweiten Gliede über alle inneren Schwingungen des Moleküls. Für ein zweiatomiges Molekül reduziert sich diese Summe auf ein einziges Glied. Ein solches Glied wird gewöhnlich als ein Einsteinterm bezeichnet, da Einstein einmal eine Theorie aufgestellt hat, nach der sich die ganze Energie eines festen Körpers durch Glieder von dieser Form darstellen lassen soll.

Nernst hat gezeigt, daß ein Ausdruck von der Form (977) zu angenähert richtigen Werten der spezifischen Wärmen einer Anzahl chemischer Verbindungen führt. Die Formel enthält keine verfügbaren Konstanten, da ν_m aus den elastischen Konstanten berechnet werden kann, und ν_1 von Nernst gleich der Frequenz der von Rubens beobachteten ultraroten Absorptionsbande gesetzt wird. Die folgende, aus einer Anzahl von Angaben von Nernst ausgewählte Tabelle¹⁾ zeigt, wie gut diese Theorie mit dem Experiment übereinstimmt.

Werte von $2 C_p$ für KCl.

T (abs.)	Einsteinterm in $2 C_v$	Debyeterm in $2 C_v$	Korrektionsterm $2 (C_p - C_v)$	Berechnet $2 C_p$	Beobachtet $2 C_p$
22,8	0,046	1,04	—	1,086	1,16
26,9	0,13	1,48	—	1,61	1,52
30,1	0,25	1,87	—	2,12	1,96
33,7	0,43	2,25	—	2,68	2,50
48,3	1,43	3,52	—	4,95	5,70
57,6	2,13	4,06	0,02	6,21	6,12
70,0	2,89	4,57	0,04	7,50	7,58
86,0	3,66	4,97	0,06	8,79	8,72
235	5,55	5,81	0,32	11,68	11,78
416	5,83	5,91	0,68	12,42	12,72
550	5,87	5,93	0,90	12,70	13,18

Wir dürfen nicht erwarten, daß die Übereinstimmung vollkommen ist, da die Theorie nicht vollkommen ist. Das ganze

¹⁾ Vorträge über die kinetische Theorie der Materie, S. 81 (1914).

System der Atome in dem festen Körper steht miteinander in Wechselwirkung, und wir sind nicht berechtigt anzunehmen, daß die Hauptschwingungen des ganzen Systems in die zwei scharf getrennten Klassen der innermolekularen und intermolekularen Bewegungen zerfällt. Zur Bekräftigung dieser Bemerkung erwähnen wir, daß die Formel (977), wenn wir die verschiedenen Arten von Atomen im Molekül alle einander gleich machen, nicht mit dem Debyeschen Ausdruck für die Energie einer elementaren Substanz identisch wird.

521. Diese Schwierigkeit kann vermieden werden, wenn man den Körper als „Raumgitter“ von jener Art ansieht, die durch die Arbeiten von W. H. Bragg und W. L. Bragg über die Kristallstrukturen bekannt ist. Versuche, eine Theorie auf diesem Wege aufzubauen, wurden von Born und Karman¹⁾ und von Thirring²⁾ unternommen. Die für die spezifische Wärme auf diese Weise erhaltenen Formeln zeigen eine etwas bessere Übereinstimmung mit der Beobachtung als jene von Debye, die Übereinstimmung ist jedoch keineswegs vollkommen³⁾.

Der ausgesprochenste Erfolg dieser Erweiterungen der Theorie stellt sich im Falle gewisser Salze von verhältnismäßig einfacher chemischer Struktur ein. Thirring⁴⁾ hat detaillierte Berechnungen für die spezifische Wärme von NaCl, KCl, CaF₂ und FeS₂ angestellt; er findet einen mittleren Fehler von 2,3 Proz. und einen maximalen Fehler von 4 Proz. zwischen seiner Theorie und der Beobachtung.

522. Wir haben nun gesehen, daß man annehmen kann, daß die Wärmeenergie eines festen Körpers in seinen elastischen Schwingungen sitzt, wobei man die Atome als die letzten Bestandteile des festen Körpers betrachtet, und jede Schwingung genau jene Energie besitzt, die ihr von der Quantentheorie zugeteilt wird. Die mittlere Energie einer materiellen Schwingung ist also genau gleich der einer Schwingung von derselben Frequenz im Äther. Das ist, wie wir in § 475 gefunden haben, die Bedingung

¹⁾ Phys. Zeitschr. **13**, 1 (1912) und **14**, 15 u. 65 (1913).

²⁾ Phys. Zeitschr. **14**, 867 (1913) und **15**, 127 u. 180 (1914).

³⁾ Siehe besonders Keesom und Kamerlingh Onnes, Commun. from the Phys. Lab. of Leiden, Nr. 143, S. 23.

⁴⁾ Phys. Zeitschr. **15**, 180 (1914).

für ein Gleichgewicht zwischen Materie und Äther nach der alten Mechanik; es war dies eine von den Annahmen, auf denen die ursprüngliche Plancksche Theorie aufgebaut war; die Erfahrungen, die wir aus den spezifischen Wärmen der festen Körper gewonnen haben, zeigen, daß dies tatsächlich der Fall ist, was die Schwingungen der festen Körper betrifft.

523. Es erhebt sich die Frage, ob man die mittlere Energie jeder materiellen Schwingung gleich der der entsprechenden Lichtschwingung setzen muß. So fanden wir z. B. in § 468, daß sich die zufälligen Bewegungen der Moleküle in einem Gase in Schallwellen auflösen ließen, deren Frequenzen ein ähnliches Spektrum bildeten, wie die elastischen Schwingungen in einem festen Körper. Es erhebt sich die Frage, ob man diesen Schwingungen nicht lieber die von der Quantentheorie vorausgesagte mittlere Energie zuschreiben sollte, als die mittlere Energie RT , die der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung entspricht. Diese Vermutung ist von Tetrode¹⁾ ausgesprochen worden, und einige ihrer Folgerungen sind von Keesom²⁾ geprüft worden, besonders was ihren Einfluß auf die Zustandsgleichung betrifft. Nimmt man diesen Standpunkt ein, dann verliert das Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz und die Grundlage der kinetischen Theorie jeden Anspruch auf allgemeine Gültigkeit; man muß sie in die Stellung von Annäherungen verweisen, die nur in gewissen Grenzfällen richtig sind. In einem Gase bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck jedoch sind diese Grenzbedingungen sehr nahe erfüllt, mindestens soweit es die molekulare Translationsbewegung betrifft; die Frequenzen der Schallschwingungen sind so niedrig, daß ihre Energie fast ihren Gleichverteilungswert besitzt, so daß das Maxwell'sche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten sehr angenähert richtig ist, und Formeln, die sich auf das Maxwell'sche Verteilungsgesetz stützen, beinahe genau sind. So findet z. B. Keesom, daß für Helium bei 0°C und einem Druck von 1 Atm. eine Abweichung von bloß 0,12 Proz. von dem Druck bestehen würde, der sich aus dem Maxwell'schen Gesetz

¹⁾ Phys. Zeitschr. **14**, 212 (1913).

²⁾ Commun from the Phys. Lab. of Leiden, Suppl., Nr. 30 (1914), und Phys. Zeitschr. **14**, 665 (1913).

berechnet, und es läßt sich zeigen, daß der Fehler in den spezifischen Wärmen noch kleiner ist.

Eine etwas verschiedene Theorie, die jedoch auf den gleichen Grundannahmen aufgebaut ist, ist von Lenz entwickelt worden¹⁾, es wurden jedoch von Lorentz²⁾ gewichtige Einwände sowohl gegen diese als auch gegen die eben erwähnten Theorien von Tetrode und Keesom vorgebracht. In neuester Zeit hat Einstein³⁾ eine Behandlung dieser Frage vorgenommen, die Einwänden dieser Art nicht zu unterliegen scheint.

524. Ganz abgesehen von der Anwendungsmöglichkeit dieser Ideen auf ein Gas erscheint es möglich, daß sie sich auf das Quasi-Gas anwenden lassen, das von den freien Elektronen in einem festen Körper gebildet wird⁴⁾. In diesem Falle sind die Frequenzen der Schwingungen des aus den Elektronen gebildeten Mediums sehr hoch infolge der kleinen Masse der Elektronen, so daß die alten Verteilungsgesetze der Energie nicht im entferntesten eine gute Annäherung an die Wirklichkeit geben dürften: eine bessere Übereinstimmung dürfte man noch erzielen, wenn man die Wellenfrequenzen als unendlich ansieht und so die Energie der freien Elektronen vollständig außer acht läßt. Bei dieser Annäherung können wir beliebig viele Elektronen in dem festen Körper haben, ohne daß sie etwas zu der spezifischen Wärme beitragen. Es ist vollkommen im Einklang mit der Beobachtung, daß die Energie der freien Elektronen wenig oder gar nichts zu der spezifischen Wärme beiträgt. Nernst und Lindemann finden, daß der Grenzwert der Atomwärme den theoretischen Wert 5,96 für gute wie für schlechte Leiter hat, während Richter⁵⁾ besonders nach dem Einfluß der freien Elektronen auf die spezifische Wärme in einer Reihe von Bi-Sn- und Bi-Pb-Legierungen gesucht hat, ohne einen solchen aufzufinden. Es ist klar, daß diese Vorstellungen ein gut Teil dazu beitragen können, die Schwierigkeiten zu beseitigen, die sich der

¹⁾ Wolfskehl Kongreß, Vorträge, 125 (1914).

²⁾ Proc. Amsterdam Akad. 19, 737 (1917).

³⁾ Preuß. Akad. d. Wiss. Berlin 22, 261 (1924).

⁴⁾ Siehe Arbeiten von Keesom, Commun. from the Phys. Lab. of Leiden, Suppl. Nr. 30 (1914), und Phys. Zeitschr. 14, 670 (1913); ferner F. A. Lindemann, Phil. Mag. 29, 127 (1915).

⁵⁾ Ann. d. Phys. 39, 1590 (1912).

Elektronentheorie der Metalle in den Weg stellen (vgl. § 408). Ob sich die Theorie vollständig in Ordnung bringen läßt, bleibt noch zu zeigen.

Wir wollen von diesem Standpunkt das Problem der elektrischen und der Wärmeleitfähigkeit betrachten, das wir bereits in § 404 diskutiert hatten. Dafür ist die folgende Methode von Königsberger¹⁾, Hertzfeld²⁾ u. a. vorgeschlagen worden.

In § 404 benutzten wir die Näherungsformel

$$\vartheta = \frac{1}{3} \frac{\nu \bar{c} l}{J} \frac{d\bar{E}}{dT},$$

worin ϑ der Wärmeleitungskoeffizient ist und ν , \bar{c} , l und \bar{E} sich auf die Wärmeüberträger beziehen, als die man die freien Elektronen ansieht. In § 405 erhielten wir für die elektrische Leitfähigkeit σ die entsprechende Formel [Gleichung (819)]

$$\sigma = \frac{\nu \bar{c} l e^2}{4 \bar{E}}.$$

Die Leitfähigkeiten ϑ und σ hängen einzeln nicht bloß von \bar{E} , sondern auch von den unbekanntenen Werten von ν , \bar{c} und l ab. Das Verhältnis der Leitfähigkeiten jedoch hängt bloß von \bar{E} ab, nämlich

$$(978) \quad \frac{\vartheta}{\sigma} = \frac{4}{3 e^2 J} \bar{E} \frac{d\bar{E}}{dT}.$$

Wenn die Bewegung der freien Elektronen durch die klassische Mechanik geregelt wird, wird \bar{E} gleich $\frac{3}{2} RT$ sein, und Gleichung (978) reduziert sich einfach auf die Gleichung

$$(979) \quad \frac{\vartheta}{\sigma} = 3 \frac{R^2 T}{e^2 J},$$

die wir bereits in § 406 betrachtet hatten.

Wenn wir jedoch annehmen, daß die Energie der Elektronen durch die Quantenmechanik beherrscht wird, dann wird der Wert von \bar{E} bei tiefen Temperaturen kleiner sein als $\frac{3}{2} RT$, und wird kleinere Werte haben als die durch Gleichung (979) gelieferten, was, wie man experimentell gefunden hat, auch tatsächlich der Fall ist.

¹⁾ Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **13**, 934 (1911).

²⁾ Ann. d. Phys. **41**, 27 (1913).

Hertzfeld nimmt an, daß \bar{E} durch eine Gleichung von der Form

$$\bar{E} = \frac{1}{2} \frac{h \nu_0}{e^{\frac{h \nu_0}{RT}} - 1}$$

dargestellt wird, dies ist jedoch dem Einwand ausgesetzt, daß sich dies bei hohen Temperaturen auf $1/RT$ anstatt auf $\frac{3}{2} RT$ reduziert. Es scheint vernünftiger, für E den Wert

$$(980) \quad \bar{E} = \frac{3}{2} \frac{h \nu_0}{e^{\frac{h \nu_0}{RT}} - 1}$$

anzunehmen, da dies der Wert ist, den die Quantentheorie vorhersagen würde, wenn jedes Elektron in jeder Richtung im Raume mit einer einfachen harmonischen Schwingung von der Frequenz ν_0 schwingen würde. Gleichung (978) nimmt nun die Gestalt

$$(981) \quad \frac{\vartheta}{\sigma} = \frac{3 R^2 T \left(\frac{h \nu_0}{R T} \right)^3 e^{\frac{h \nu_0}{RT}}}{e^2 J \left(e^{\frac{h \nu_0}{RT}} - 1 \right)^3}$$

an.

Dies führt, wie es auch sein muß, auf Gleichung (979) zurück, wenn T groß ist. Bei tieferen Temperaturen gibt der zweite Bruch auf der rechten Seite die Verkleinerung von $\vartheta/\sigma T$ gegenüber dem von der klassischen Mechanik vorausgesagten Wert, an.

T °C	$\frac{\vartheta}{\sigma T} \cdot 10^{-8}$ (beobachtet)	$\frac{\vartheta}{\sigma T} \cdot 10^{-8}$ (berechnet)
100	2,35	2,363
18	2,32	2,313
0	2,30	2,296
— 50	2,26	2,236
— 170	1,85	1,865

In der obigen Tabelle enthält die erste Spalte die Temperaturen, für die ϑ/σ für Kupfer von Jäger und Diesselhorst und von Lees bestimmt worden ist. Die zweite Spalte enthält die beobachteten Werte von $10^{-8} \cdot \vartheta/\sigma T$, die wir bereits in § 407 herangezogen hatten, wobei wir wie bei Hertzfeld zu den von

Jäger und Diesselhorst beobachteten Werten 0,03 addiert haben, damit die beiden Reihen von Beobachtungen bei 18° C übereinstimmen. Schließlich enthält die dritte Kolonne die Werte von $10^{-8} \cdot \vartheta / \sigma T$, die von Hertzfeld aus Gleichung (981) berechnet worden sind. Der Wert von ν_0 ist so angenommen, daß $h\nu_0/R = 57,77$ ist, eine Annahme, bei der der engste Anschluß der beobachteten an die berechneten Werte stattfindet.

Die Übereinstimmung ist wohl so gut, wie man es vernünftigerweise nach der Annahme einer einzelnen bestimmten Frequenz ν_0 für die zugrunde gelegte Elektronenwellenbewegung erwarten sollte. Hat jedoch ν_0 den bezeichneten Wert, so findet man, daß bei 0° C $h\nu_0/RT$ einen Wert von etwa 0,212 besitzt. Aus Gleichung (980) folgt, daß bei 0° C $\bar{E} = 1,35 \cdot RT$ ist. Mit anderen Worten, bei 0° C haben die Elektronen 90 Proz. ihrer Gleichverteilungsenergie, ein Energiebetrag, der zu groß zu sein scheint, um mit dem beobachteten Wert der spezifischen Wärme von Kupfer vereinbar zu sein.

Das Problem wurde von Hertzfeld¹⁾, Wien²⁾ und Hauer³⁾ weitergeführt, es ist jedoch schwierig eine Erklärung zu finden, die das Auftreten der sehr langen freien Weglängen verständlich machen würde, die man, wie wir in § 408 gesehen haben, braucht, um sich von den niedrigen Widerständen der Metalle bei Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunkts Rechenschaft geben zu können.

18. Kapitel.

Quantendynamik.

Die Begründung der neuen Dynamik.

525. In den vorhergehenden Kapiteln haben wir gesehen, daß das klassische System der Mechanik nicht imstande ist, von gewissen Erscheinungen der Physik Rechenschaft zu geben, und es erwies sich, daß man dies nur auf Grund eines neuen Systems der Dynamik erklären konnte, das, wie wir annehmen müssen,

1) l. c., früher.

2) Berl. Sitzungsber. 7, 184 (1913).

3) Ann. d. Phys. 51, 189 (1916).

das alte klassische System zu ersetzen hat, wenn wir es mit Erscheinungen zu tun haben, die durch die Feinstruktur der Materie bedingt sind.

Das erste Beispiel des Versagens der klassischen Mechanik wurde durch die Erscheinung der Strahlung des schwarzen Körpers geboten. Unter der Annahme, daß die Strahlung des schwarzen Körpers einen Zustand thermodynamischen Gleichgewichts darstellt, fanden wir, daß sich die beobachtete Verteilung der Strahlungsenergie im Spektrum eines idealen schwarzen Körpers nur unter der Annahme erklären ließ, daß die Energie eines jeden Teiles des strahlungserzeugenden Mechanismus in „Quanten“ zerfällt. Wir fanden, daß zu einer einfachen harmonischen Schwingung von der Frequenz ν ein Energiequantum vom Betrag $h\nu$ gehört, wo h die universelle Plancksche Konstante ist, deren Wert wir bereits angegeben haben. Nennen wir diese Energie ε , so kann die Schwingung, wie wir gefunden haben, nur die Energien $0, \varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon, \dots$ oder irgend ein ganzzahliges Vielfaches von ε haben, jedoch sie kann keine Bruchteile von ε enthalten. Wir mußten annehmen, daß die Energie, nachdem sie eine gewisse Zeitlang einen dieser Werte beibehalten hatte, plötzlich auf einen anderen Wert springt, der wieder so lange beibehalten wird, bis wieder ein anderer Sprung stattfindet¹⁾.

Die Debyesche Theorie der spezifischen Wärmen ist auf ganz denselben Vorstellungen aufgebaut. Die Atombewegungen in einem festen Körper können, wie in der Fourierschen Analyse, in regelmäßige Wellenzüge aufgelöst werden, und wir fanden, daß die Annahme, daß die Energie der Wellen von der Frequenz ν nur in ganzen Quanten vom Betrag $h\nu$ vorkommen können, zu Formeln für die spezifischen Wärmen der festen Körper führt, die sich in vollkommenem Einklang mit dem Experiment erweisen.

Die Bohrsche Theorie der Linienspektren hat eine ähnliche Grundlage. Wir hatten angenommen, daß das Elektron im Wasserstoffatom nur ganz bestimmte Bahnen beschreiben kann, in denen

¹⁾ Es wurden, insbesondere von Planck selbst, Versuche gemacht, die Theorie in eine solche Form zu bringen, daß sich die Energiesprünge vermeiden lassen. Aber bestimmte Energiesprünge scheinen für die Bohrsche Theorie der Linienspektren wesentlich zu sein, und wenn man sie einmal hier zuläßt, dann scheint kein besonderer Grund da zu sein, warum man sich bemühen sollte, sie in der Strahlungstheorie zu vermeiden.

die Energie bestimmte Werte hat, und der plötzliche Übergang von einer solchen Bahn zu einer anderen stellt den Ausgangsort der ausgesendeten Strahlung oder den Aufnahmeort der absorbierten Strahlung dar. Wir fanden, daß diese Annahmen eine sehr überzeugende Erklärung des Linienspektrums des Wasserstoffs lieferten, und daß sich das Heliumspektrum ähnlich erklären ließ.

Einstein ¹⁾ hat gezeigt, daß man die Plancksche Strahlungsformel unter der Voraussetzung ableiten kann, daß die Moleküle einer Substanz bloß eine bestimmte Anzahl möglicher Konfigurationen besitzen, und daß die Emission von Strahlung stattfindet, wie es ursprünglich Bohr sich vorgestellt hat (vgl. § 500), wenn ein Molekül von einem dieser Zustände zu einem anderen springt.

Kontinuierliche Bewegung und Diskontinuitäten.

526. Aus den eben gegebenen Beispielen geht hervor, daß die Bewegung eines dynamischen Systems nach der Betrachtungsweise der Quantentheorie aus einer Aufeinanderfolge von kontinuierlichen Bewegungen, unterbrochen durch plötzliche Änderungen oder Sprünge, besteht. Ob diese Sprünge wirklich plötzlich erfolgen oder nicht, ist bisher nicht bekannt.

Bei jedem Problem, bei dem sich die Quantentheorie erfolgreich gezeigt hat, ist angenommen worden, daß die kontinuierliche Bewegung sich in einem gewissen einschränkenden Sinne in Übereinstimmung mit der klassischen Dynamik befindet: die plötzlichen Änderungen haben, soweit es bekannt ist, keine Beziehung zu der klassischen Dynamik. Es ist nicht möglich, irgendwie scharf oder klar die genauen Beschränkungen zu formulieren, die man der Übereinstimmung der kontinuierlichen Bewegung mit der klassischen Dynamik auferlegen muß, und es liegt keineswegs außerhalb des Bereiches der Möglichkeit, daß es sich zum Schlusse herausstellen könnte, daß diese angenommene Übereinstimmung illusorisch ist.

In der Planckschen ursprünglichen Strahlungstheorie war angenommen, daß die Bewegung der zugrunde gelegten „Oszillatoren“ von der klassischen Mechanik beherrscht werde, seitdem hat es sich jedoch gezeigt, daß diese Annahme einen Haupt- oder

¹⁾ Phys Zeitschr. **18**, 122 (1917).

wesentlichen Bestandteil der Theorie nicht darstellt. Bei der Debyeschen Theorie der spezifischen Wärmen ist es durchaus nicht notwendig anzunehmen, daß die Bewegungen der Atome der klassischen Mechanik entsprechen. In der von Bohr aufgestellten Theorie der Linienspektren wie auch in den so ausgezeichnet erfolgreichen Erweiterungen dieser Theorie, die von Sommerfeld, Epstein u. a. entwickelt wurden, wird angenommen, daß die in den kontinuierlichen Teilen der Bewegung beschriebenen Elektronenbahnen so beschaffen sind, wie sie entsprechend der klassischen Mechanik unter dem Einfluß der elektrostatischen Kräfte vom Kern beschrieben würden, es hat sich jedoch als notwendig herausgestellt, die elektromagnetischen Gegenwirkungen vollständig außer acht zu lassen, die von den Beschleunigungen des Elektrons herrühren. Diese letzteren Kräfte werden aber von der klassischen Mechanik ebenso zwingend gefordert wie die elektrostatischen Kräfte. Der einzige wesentliche Unterschied zwischen den beiden Gruppen von Kräften ist ein numerischer; die elektromagnetischen Kräfte sind im Vergleich mit den elektrostatischen Kräften sehr schwach.

Die beste allgemeine Aussage vielleicht, die man nach dem derzeitigen Stand unserer Kenntnis machen kann, lautet, daß man annehmen kann, daß die kontinuierlichen Bewegungen der klassischen Mechanik in erster Näherung entsprechen. Die genaue Art der Annäherung kann in allgemeiner Form nicht ausgesprochen werden. In dem besonderen Problem der Linienspektren besteht die Annäherung darin, daß die aus den Beschleunigungen der elektrischen Ladungen entstehenden elektromagnetischen Kräfte vollständig vernachlässigt werden.

Erlaubte und unerlaubte Bewegungen.

527. Die klassische Mechanik läßt eine mehrfach unendliche Reihe kontinuierlicher Bewegungen für jedes dynamische System zu. Die Quantenmechanik erlaubt nicht, daß alle diese Bewegungen ausgeführt werden. Außer den Gleichungen der klassischen Mechanik erlegt die Quantentheorie noch aus sich heraus Gleichungen auf, und ihre Wirkung besteht darin, die Anzahl der möglichen kontinuierlichen Bewegungen einzuschränken. Die der Quantentheorie eigentümlichen Gleichungen können demnach als „Einschränkungsgleichungen“ angesehen werden. Einer gebräuchlichen

Terminologie folgend, können wir jene kontinuierlichen Bewegungen, die der klassischen Mechanik entsprechen und gleichzeitig den Einschränkungsgleichungen, als „erlaubte“ Bewegungen bezeichnen. Bewegungen, die zwar der klassischen Mechanik entsprechen, jedoch die Einschränkungsgleichungen verletzen, die von der Quantentheorie auferlegt werden, mögen als „unerlaubt“ bezeichnet werden.

Sowohl in der Strahlungstheorie von Planck also, als auch in der Theorie der spezifischen Wärmen von Debye sind die Einschränkungsgleichungen in der einzigen Gleichung

$$(982) \quad E = \tau h \nu$$

enthalten, worin E die Energie irgend einer Schwingung von der Frequenz ν ist und τ eine ganze Zahl sein muß. In der Bohrschen Theorie des Wasserstoffspektrums ist die Einschränkungsgleichung unsere frühere Gleichung (948), nämlich

$$(983) \quad W = \frac{1}{2} \tau h \omega,$$

worin τ eine ganze Zahl sein muß.

528. Soweit man gegenwärtig sehen kann, besteht das Problem der Aufstellung der vollständigen Gesetze der Quantendynamik aus zwei Teilen:

1. Die Bestimmung der allgemeinen Einschränkungsgleichungen in einer solchen Form, daß sie auf alle dynamischen Systeme anwendbar sind.

2. Die Bestimmung des Mechanismus der angenommenen Sprünge von einer erlaubten Bewegung zu einer anderen.

Praktisch hat man, was den zweiten Teil des Problems betrifft, keinen Fortschritt gemacht; wir wenden uns daher sogleich zu einer Besprechung der Versuche, die man gemacht hat, um den ersten Teil zu lösen.

Wir haben bis jetzt Kenntnis von der Gestalt der Einschränkungsgleichungen in zwei Spezialfällen, nämlich jenen, die durch die Gleichungen (982) und (983) oben dargestellt werden. Diese beiden Gleichungen beziehen sich auf einfach periodische Bewegungen, die eine einzige bestimmte Periode haben. Es ist naturgemäß, zunächst zu versuchen, ob sie sich nicht in einer einzigen allgemeineren Gleichung vereinigen lassen, und man findet, daß sich dies ohne weiteres tun läßt.

Nehmen wir an, daß die Bewegung eines einzigen harmonischen Oszillators durch die klassische Mechanik beherrscht wird, dann

ist es bekannt, daß die kinetische Energie T und die potentielle Energie V im Mittel gleiche Beträge zu der Gesamtenergie E beitragen. Bezeichnen also \bar{T} , \bar{V} Zeitmittel, genommen über eine oder mehrere ganze Perioden von T und V , dann kann Gleichung (982) in die Form

$$2 \bar{T} = 2 \bar{V} = \tau h \nu$$

gebracht werden.

In der Bohrschen Gleichung (983) ändern sich T und V nicht zeitlich, so daß $T = \bar{T}$ und $V = \bar{V}$ ist. Ferner haben wir die Beziehung (§ 499) $T = W = -\frac{1}{2} V$, so daß sich die Bohrsche Gleichung auf die Gestalt

$$2 \bar{T} = -\bar{V} = \tau h \nu$$

bringen läßt, worin ν die Frequenz ist, mit der das Elektron seine Bahn beschreibt.

Es ist nun klar, daß die beiden Einschränkungsgleichungen (982) und (983) als Spezialfälle einer einzigen Gleichung

$$(984) \quad 2 \bar{T} = \tau h \nu$$

betrachtet werden können, worin \bar{T} den Mittelwert der kinetischen Energie T über eine volle Periode bedeutet, und ν die Frequenz der Schwingung oder Oszillation ist.

Diese einzige Gleichung enthält alles, was außer der klassischen Mechanik für die Theorien von Planck, Debye und Bohr, die im letzten Kapitel erklärt worden sind, notwendig ist. Es erhebt sich naturgemäß die Frage, ob wir in der Gleichung (984) die wahre Einschränkungsgleichung für alle Fälle von einfach-periodischen Bewegungen vor uns haben. Ehe wir diese Frage diskutieren, wird es sich empfehlen, Gleichung (984) in einer etwas anderen Gestalt auszudrücken.

529. Nehmen wir an, daß eine vollständige Schwingung in dem Intervall von $t = 0$ bis $t = \sigma$ stattfinde, so daß σ die Periode der Schwingung ist und $\nu \sigma = 1$. Der Wert von \bar{T} wird dargestellt durch

$$\bar{T} = \frac{1}{\sigma} \int_0^{\sigma} T dt = \nu \int_0^{\sigma} T dt,$$

so daß gilt

$$\frac{2 \bar{T}}{\nu} = \int_0^{\sigma} 2 T dt.$$

Die rechte Seite dieser Gleichung ist offenbar die „Wirkung“ $\int 2 T dt$, genommen über eine ganze Periode des Systems, und Gleichung (984) nimmt nun die Gestalt

$$(985) \quad \int_0^{\sigma} 2 T dt = \tau h$$

an.

Aus der Fundamentalgleichung $\varepsilon = h \nu$ geht hervor, daß die universelle Konstante h die Dimension (Energie) \times (Zeit) besitzt. Ihre Dimension ist daher die einer „Wirkung“, und Gleichung (985) drückt aus, daß die Wirkung atomistisch ist in dem Sinne, daß die Wirkung einer einfachen Schwingung, gemessen über eine vollständige Schwingung, nur ein ganzzahliges Vielfaches von h sein kann.

Die Gleichung (985) kann auch noch in eine andere Form gebracht werden. Nehmen wir wie in § 78 an, daß das betrachtete dynamische System durch n generalisierte Koordinaten q_1, q_2, \dots, q_n und ihre entsprechenden Geschwindigkeiten $\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n$ bestimmt sei. E sei die Gesamtenergie des Systems, und es seien Impulse p_1, p_2, \dots, p_n eingeführt, definiert durch

$$p_s = \frac{\partial E}{\partial \dot{q}_s} \quad \text{usw.}$$

Der Wert der „Wirkung“ erstreckt über irgend ein Zeitintervall von Null bis t , ist gleich

$$\int_0^t 2 T dt,$$

und da T notwendig eine quadratische Funktion der Geschwindigkeiten q_1, q_2, \dots, q_n ist, so haben wir

$$2 T = \sum \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_s} \dot{q}_s = \sum \frac{\partial E}{\partial \dot{q}_s} \dot{q}_s = \sum p_s \dot{q}_s.$$

Daher ist

$$\int_0^t 2 T dt = \sum \int_0^t p_s \dot{q}_s dt = \sum \int_0^t p_s dq_s$$

und wir sehen, daß Gleichung (985) die Gestalt

$$(986) \quad \sum \int_{t=0}^{t=\sigma} p_s dq_s = \tau h$$

annimmt.

Bisher haben wir die Theorie nur in ihrer Anwendung auf Systeme mit einer einzigen bestimmten Schwingungsperiode betrachtet, in welchem Falle die Integration über eine vollständige Periode zu erstrecken ist.

Für solche Systeme läßt die Gleichung (986) eine einfache Interpretation mit Hilfe des bereits in § 80 eingeführten Phasenraumes zu. Die Bewegung des Systems kann, wie auch immer sie aussehen mag, durch die Bewegung eines einzigen Phasenpunktes in einem Raume dargestellt werden, in dem

$$q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n$$

als Koordinaten eingeführt sind, und die Projektion dieses Punktes auf die Ebene q_s, p_s wird als Koordinaten q_s, p_s haben. Hat die Bewegung eine einzige bestimmte Periode σ , dann werden alle Koordinaten zu ihren Ausgangswerten nach einem Zeitintervall σ ¹⁾ zurückgekehrt sein, so zwar, daß der Punkt q_s, p_s in der Ebene (q_s, p_s) ebenfalls in seine Ausgangsstellung zurückgekehrt sein wird. Der Punkt wird dabei eine geschlossene Kurve beschreiben, deren Fläche nach der Formel der gewöhnlichen Geometrie gleich

$$\int_{t=0}^{t=\sigma} p_s dq_s$$

sein wird.

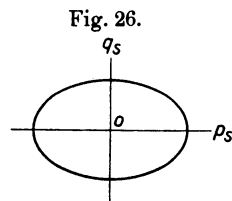
Gleichung (986) drückt also aus, daß die Summe der von allen solchen Punkten, wie p_s, q_s , bei einer vollständigen Periode des Systems umschriebenen Flächen ein ganzzahliges Vielfaches von h sein muß.

Adiabatische Invarianten.

530. Es gibt eine einfache und bequem formulierbare Bedingung, denen alle Einschränkungsgleichungen genügen müssen.

Nehmen wir an, daß das betrachtete System sich in stetiger Bewegung unter dem Einfluß eines äußeren Kraftfeldes (oder einem anderen äußeren Einfluß) bewege, das sich verändern kann. a_1, a_2, \dots seien Parameter, die dieses Kraftfeld bestimmen. Dann

¹⁾ Der Fall von Winkelkoordinaten, die bei jeder Periode um 2π wachsen, bringt eine kleine Komplikation in der Darstellung, nicht aber in den Tatsachen hervor.



werden a_1, a_2, \dots in die Gesamtenergie des Systems eingehen, und daher in die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen, durch die die kontinuierliche Bewegung des Systems bestimmt wird.

Von den verschiedenen Bewegungen, die mit den Hamiltonschen Gleichungen vereinbar sind, werden gewisse „erlaubt“ sein und andere nicht. Jene, die erlaubt sind, werden durch die Quantengleichungen eingeschränkt, und da diese Bewegungen offenbar von den Werten von a_1, a_2, \dots abhängen werden, so kann man erwarten, daß die Quantengleichungen ebenfalls im allgemeinen von a_1, a_2, \dots abhängen werden. Wir können also annehmen, daß eine typische Quantengleichung die Gestalt

$$\Phi(a_1, a_2, \dots) = \tau h$$

hat.

Betrachten wir nun eine besondere Bewegung eines speziellen Systems. Wir wollen es dadurch spezialisieren, daß wir dem τ in den verschiedenen Quantengleichungen bestimmte ganzzahlige Werte zuschreiben, sagen wir

$$(987) \quad \begin{cases} \Phi_1(a_1, a_2, \dots) = \tau_1 h, \\ \Phi_2(a_1, a_2, \dots) = \tau_2 h \text{ usw.} \end{cases}$$

Während diese stetige Bewegung vor sich geht, mögen die Werte von a_1, a_2, \dots sich allmählich und langsam verändern. Die von den Hamiltonschen Gleichungen verlangte Bewegung wird sich entsprechend ebenfalls verändern. Es mögen die a_1, a_2, \dots Endwerte a'_1, a'_2, \dots annehmen, dann wird die Endbewegung von a'_1, a'_2, \dots in derselben Weise abhängen, wie die Anfangsbewegung von a_1, a_2, \dots abhing. Im besonderen wird sich $\Phi_1(a_1, a_2, \dots)$ in $\Phi_1(a'_1, a'_2, \dots)$ verwandeln.

Wir müssen annehmen, daß die sich schließlich einstellende Bewegung eine „erlaubte“ Bewegung ist, da wir ja angenommen haben, daß sie wirklich vor sich geht. Sie muß daher die den Endwerten von a_1, a_2, \dots entsprechenden Quantengleichungen erfüllen, und das wird nach dem, was wir bereits gesagt haben, lauten:

$$(988) \quad \begin{cases} \Phi_1(a'_1, a'_2, \dots) = \tau_1 h, \\ \Phi_2(a'_1, a'_2, \dots) = \tau_2 h \text{ usw.} \end{cases}$$

Machen wir den Unterschied zwischen a_1, a_2, \dots und a'_1, a'_2, \dots genügend klein, dann brauchen wir nicht die Möglichkeit einer

Änderung in den ganzen Zahlen τ_1, τ_2, \dots ins Auge zu fassen, so daß wir durch Vergleich der Gleichungen (987) und (988) erhalten

$$\begin{aligned}\Phi_1(a'_1, a'_2, \dots) &= \Phi_1(a_1, a_2, \dots), \\ \Phi_2(a'_1, a'_2, \dots) &= \Phi_2(a_1, a_2, \dots) \text{ usw.}\end{aligned}$$

Da diese Gleichungen richtig sein müssen, unabhängig davon, welche Endwerte man den a'_1, a'_2, \dots zuschreibt, wenn wir nur dafür sorgen, daß sie den Werten a_1, a_2, \dots benachbart sind, so folgt, daß Φ_1, Φ_2, \dots nicht mit a_1, a_2, \dots variieren kann. Mit anderen Worten, die Bedingung dafür, daß die Gleichungen (987) ein mögliches System von Quantenbedingungen bilden, lautet

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial a_1} = 0, \quad \frac{\partial \Phi_1}{\partial a_2} = 0 \text{ usw.}, \quad \frac{\partial \Phi_2}{\partial a_1} = 0, \quad \frac{\partial \Phi_2}{\partial a_2} = 0 \text{ usw.},$$

worin die Änderungen von Φ_1 unter der Voraussetzung berechnet sind, daß sich das System stetig nach den Hamiltonschen Gleichungen bewegt, während die Veränderung von Φ vor sich geht.

Im Anschluß an Einstein, Ehrenfest und Burgers, denen wir die Entwicklung dieser Ideen verdanken, wollen wir sagen, daß ein System „adiabatisch beeinflusst ist“, wenn die Parameter a_1, a_2, \dots ihre Werte allmählich verändern. Jede Größe, die von der Bewegung derart abhängt, daß sich ihr Wert nicht verändert, wenn die Bewegung „adiabatisch beeinflusst“ wird, nennt man eine „adiabatische Invariante“¹⁾.

531. Eine einfache Illustration wird vielleicht die Bedeutung des eben entwickelten Kriteriums beleuchten. Für eine Anzahl mechanischer Systeme ist es möglich, einen Zwang einzuführen oder zu entfernen, derart, daß man die Periode des Systems verändern kann, ohne dem System Energie zuzuführen oder solche von ihm wegzunehmen. Wir wollen prüfen, ob es möglich ist, daß die ursprüngliche Gleichung von Planck:

$$(989) \quad E = \tau h \nu,$$

die Quanteneinschränkungsgleichung für ein solches System bilden kann. Wir nehmen an, daß diese Gleichung zutrefte und setzen fest, daß das System mit einer Gesamtenergie E schwinde, die

¹⁾ Die nicht sehr glücklich gewählte Terminologie entspringt aus der Analogie mit der adiabatischen Transformation der Strahlung, wie man sie in dem Beweis für das Wiensche Verschiebungsgesetz betrachtet.

gleich einem Quantum $h\nu$ ist, und daß, während die Bewegung im Gange ist, ein Zwang darauf derart ausgeübt wird, daß sich die Frequenz ν in einen neuen Wert ν_1 größer als ν verwandelt. Die Energie des Systems ist nach wie vor gleich E , die Frequenz jedoch ist gleich ν_1 und wir haben, wenn wir in Gleichung (989) $\tau = 1$ setzen,

$$E = \tau_1 h \nu_1,$$

wo $\tau_1 = \nu/\nu_1$ ein Bruch kleiner als Eins ist. Die Gleichung (989), in der τ auf ganzzahlige Werte beschränkt ist, kann also nicht die wahre Quantengleichung für solche Systeme sein, da wir durch eine kleine mechanische Veränderung zu Bewegungen übergehen können, bei denen diese Gleichung verletzt ist. Wir können dies bündig aussprechen, indem wir sagen, daß E/ν keine adiabatische Invariante für solche Systeme ist.

532. Wir kehren zu dem Gedankengang des § 529 zurück und werden beweisen, daß $2\bar{T}/\nu$ eine adiabatische Invariante für alle einfach-periodischen mechanischen Systeme ist, die der Veränderung durch Änderungen der Parameter a_1, a_2, \dots unterworfen sind, die in die Bestimmung der potentiellen Energie eingehen und nur der Bedingung unterworfen sind, daß sich alle Parameter so langsam verändern, daß die Veränderung eines jeden von ihnen im Verlauf einer einzigen Periode des Systems vernachlässigt werden kann. Der folgende Beweis ist im wesentlichen identisch mit dem von Ehrenfest¹⁾ angegebenen, der wiederum den Satz durch eine Modifikation eines früheren Theorems von Boltzmann²⁾ erhielt. Ein etwas abweichender Beweis ist von Bohr³⁾ angegeben worden.

Wir betrachten ein System, in dem die Art und Weise, wie sich die potentielle Energie als Funktion der Koordinaten ausdrückt, bloß von langsam sich verändernden Parametern a_1, a_2, \dots abhängt.

¹⁾ Verslag van de Gewone Vergaderingen der Wis- en Natuurkundige Afdeling, Amsterdam Acad. **25**, 412 (1916).

²⁾ Boltzmann, Vorlesungen über Mechanik, 2., § 48 oder Wissenschaft. Abhandl. **1**, 23, 229. Siehe auch Ehrenfest, Verslag Amsterdam Acad. **16**, 591 (1913).

³⁾ „On the Quantum Theory of Line-Spectra“, Kgl. Danske Selsk. Skrifter, Naturvidensk. og Matemat. Afd. **8**, 1, 10, 4. Teil (1918).

L sei die Lagrangesche Funktion des Systems $T-W$, so daß die Bewegungsgleichungen lauten:

$$(990) \quad \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_s} \right) = \frac{\partial L}{\partial q_s}.$$

Wir wollen die Bewegung des Systems vor seiner Veränderung über eine volle Periode von $t = t_1$ bis $t = t_2$ mit der Bewegung nach seiner Veränderung über eine volle Periode von $t = t'_1$ bis $t = t'_2$ vergleichen. Da die Zeit nur in ihren Differentialen eingeht, sind wir berechtigt, die Zeit in der variierten Bewegung von einem anderen Ausgangspunkt aus zu messen, als dem für die ursprüngliche Bewegung, und zwar können wir ihn so annehmen, daß

$$t'_1 = t_1 + \Delta t_1, \quad t'_2 = t_2 + \Delta t_2,$$

worin $\Delta t_1, \Delta t_2, \dots$ beides kleine Größen von der ersten Ordnung sind.

Es bedeute Φ den Wert irgend einer Größe zu einer Zeit t bei der ersten Bewegung, und der Wert derselben Größe zur selben Zeit t bei der variierten Bewegung werde mit $\Phi + \delta \Phi$ bezeichnet, so daß $\delta \Phi$ eine von der ersten Ordnung kleine Größe ist.

Der Wert von L , integriert über eine volle Periode vor der Vornahme der Variation, lautet

$$J = \int_{t_1}^{t_2} L dt.$$

Wir können den entsprechenden Wert derselben Größe nach der Vornahme der Variation ansetzen mit $J + \Delta J$, wo ΔJ eine kleine Größe ist und wo nach den gewöhnlichen Regeln der Variationsrechnung

$$(991) \quad \Delta \int_{t_1}^{t_2} L dt = \int_{t_1}^{t_2} \delta L dt + L_{t=t_2} \Delta t_2 - L_{t=t_1} \Delta t_1.$$

Da L eine Funktion sowohl der Parameter a_1, a_2, \dots als auch der Koordinaten q_s, \dot{q}_s, \dots usw. ist, so haben wir

$$\delta L = \sum \frac{\partial L}{\partial q_s} \delta q_s + \sum \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_s} \delta \dot{q}_s + \sum \frac{\partial L}{\partial a_r} \delta a_r.$$

Auf der rechten Seite können wir den Wert von $\frac{\partial L}{\partial q_s}$ aus Gleichung (990) in den ersten Term einsetzen. Im zweiten Term

können wir $\delta \dot{q}_s$ durch $\frac{d}{dt}(\delta q_s)$ ersetzen. Dann wird aus der Gleichung

$$\delta L = \frac{d}{dt} \sum \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_s} \delta q_s \right) + \sum \frac{\partial L}{\partial a_r} \delta a_r.$$

Nach Integration von $t = t_1$ bis $t = t_2$ liefert dies

$$\int_{t_1}^{t_2} \delta L dt = \left| \sum \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_s} \delta q_s \right|_{t_1}^{t_2} + \sum \int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial L}{\partial a_r} \delta a_r dt.$$

Die Variation in q_s an der unteren Grenze $t = t_1$, sagen wir $(\Delta q_s)_1$, ist gegeben durch

$$(\Delta q_s)_1 = (\delta q_s)_{t=t_1} + (\dot{q}_s)_{t=t_1} \Delta t_1,$$

so daß der Wert von δq_s für $t = t_1$ gegeben ist durch

$$(\delta q_s)_{t=t_1} = (\Delta q_s)_1 - (\dot{q}_s)_{t=t_1} \Delta t_1,$$

und eine ähnliche Beziehung existiert offenbar für die Zeit $t = t_2$. Benutzen wir diese Beziehungen, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \int_{t_1}^{t_2} \delta L dt &= \left| \sum \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_s} \Delta q_s \right|_{t_1}^{t_2} - \sum \left(\dot{q}_s \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_s} \right)_{t=t_2} \Delta t_2 \\ &\quad - \sum \left(\dot{q}_s \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_s} \right)_{t=t_1} \Delta t_1 + \sum \int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial L}{\partial a_r} \delta a_r dt. \end{aligned}$$

Das erste Glied auf der rechten Seite verschwindet, da wegen der Periodizität der Bewegung sowohl Δq_s als auch $\partial L / \partial \dot{q}_s$ für $t = t_2$ und für $t = t_1$ die gleichen Werte haben. Setzen wir den Rest für $\int_{t_1}^{t_2} \delta L dt$ in die Gleichung (991) ein, so erhalten wir

$$(992) \quad \left\{ \begin{aligned} \Delta \int_{t_1}^{t_2} L dt &= \sum \int_{t_1}^{t_2} \frac{\partial L}{\partial a_r} \delta a_r dt + \left(L - \sum \dot{q}_s \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_s} \right)_{t=t_2} \Delta t_2 \\ &\quad - \left(L - \sum \dot{q}_s \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_s} \right)_{t=t_1} \Delta t_1. \end{aligned} \right.$$

Es bedeute E die Gesamtenergie $T + W$. In irgend einem Augenblick gilt

$$\sum \dot{q}_s \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_s} = \sum \dot{q}_s \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_s} = 2T,$$

so daß

$$L - \sum \dot{q}_s \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_s} = L - 2T = -E.$$

Ferner gilt, da a_1, a_2, \dots bloß in W und nicht in T eingehen,

$$\frac{\partial L}{\partial a_r} = -\frac{\partial W}{\partial a_r} = -\frac{\partial E}{\partial a_r}.$$

Gleichung (992) reduziert sich daher auf

$$(993) \quad \Delta \int_{t_1}^{t_2} L dt = - \int_{t_1}^{t_2} \sum \frac{\partial L}{\partial a_r} \delta a_r dt - E_{t=t_2} \Delta t_2 + E_{t=t_1} \Delta t_1.$$

Mit Hilfe einer viel einfacheren Berechnung können wir $\Delta \int_{t_1}^{t_2} E dt$ auswerten. Wegen der Erhaltung der Energie bleibt E , während eine volle Periode beschrieben wird, konstant, so daß

$$\delta E = \sum \frac{\partial E}{\partial a_r} \delta a_r.$$

Wir erhalten nun, genau so wie in Gleichung (991),

$$\begin{aligned} \Delta \int_{t_1}^{t_2} E dt &= \int_{t_1}^{t_2} \delta E dt + E_{t=t_2} \Delta t_2 - E_{t=t_1} \Delta t_1 \\ &= \int_{t_1}^{t_2} \sum \frac{\partial E}{\partial a_r} \delta a_r + E_{t=t_2} \Delta t_2 - E_{t=t_1} \Delta t_1. \end{aligned}$$

Durch Vergleich mit der Gleichung (993) sehen wir, daß

$$\Delta \int_{t_1}^{t_2} (L + E) dt = 0$$

oder

$$(994) \quad \Delta \int_{t_1}^{t_2} 2 T dt = 0,$$

was beweist, daß $\int_{t_1}^{t_2} 2 T dt$ oder $2 \bar{T} \nu$ eine adiabatische Invariante ist.

533. Ein einfaches Beispiel und eine Verifikation werden die Bedeutung dieses Satzes klarer machen. Wir betrachten ein Teilchen, das sich in einfacher harmonischer Bewegung unter dem Einfluß einer Kraft zum Ursprung hin bewegt. Seine Bewegungsgleichung möge lauten

$$(995) \quad m \ddot{x} = -\mu x.$$

Solange μ konstant bleibt, lautet die Lösung dieser Gleichung

$$(996) \quad x = A \cos(pt + \epsilon).$$

Die Frequenz ist $p/2\pi$, und der Wert von $2\bar{T}/\nu$ ist $2\pi A^2 p$.

Nehmen wir nun aber an, daß μ sich verändern kann, dann können wir die allgemeine Lösung der Gleichung (995), wie auch immer μ variieren möge, durch die Gleichung (996) darstellen, in der sich A , p , ε verändern dürfen, da diese Gleichung einen ganz allgemeinen Wert für x liefert. Aus Gleichung (996) erhalten wir durch direkte Differentiation

$$\begin{aligned} \ddot{x} = & \left[\ddot{A} - A \left\{ \frac{d}{dt} (pt + \varepsilon) \right\}^2 \right] \cos(pt + \varepsilon) \\ & - \left[2\dot{A} \frac{d}{dt} (pt + \varepsilon) + A \frac{d^2}{dt^2} (pt + \varepsilon) \right] \sin(pt + \varepsilon) \end{aligned}$$

und es ist nun klar, daß die Gleichung (996) eine Lösung der Bewegungsgleichung (995) darstellen wird, wenn wir setzen

$$(997) \quad m \left[\ddot{A} - A \left\{ \frac{d}{dt} (pt + \varepsilon) \right\}^2 \right] = -\mu A,$$

$$(998) \quad 2\dot{A} \frac{d}{dt} (pt + \varepsilon) + A \frac{d^2}{dt^2} (pt + \varepsilon) = 0.$$

Gleichung (998) läßt eine unmittelbare Integration in der Form

$$(999) \quad A^2 \frac{d}{dt} (pt + \varepsilon) = C$$

zu, worin C eine Konstante ist, und aus Gleichung (997) wird nun

$$(1000) \quad m \left(\frac{\ddot{A}}{A} - \frac{C^2}{A^4} \right) = -\mu,$$

eine Gleichung, die die Änderungen in A zu berechnen gestattet, wenn jene in μ bekannt sind.

Nehmen wir an, daß μ sich von μ_0 in μ_1 verändert und als Folge davon A , p sich von A_0 , p_0 in A_1 , p_1 verwandeln. Es mögen stationäre Zustände entsprechend beiden Werten von μ existieren, so daß im Anfangs- und Endzustand A_0 , p_0 , A_1 , p_1 nicht von der Zeit abhängen. Dann liefert Gleichung (999)

$$A_0^2 p_0 = C \quad \text{und} \quad A_1^2 p_1 = C.$$

Da wir gesehen haben, daß der Wert von $2\bar{T}/\nu$ gleich $2\pi A^2 p$ ist, so zeigt dies, daß $2\bar{T}/\nu$ bei allen Änderungen von μ konstant geblieben ist. In der Tat findet man sofort, daß sowohl \bar{T} als auch ν sich wie $\mu^{1/2}$ ändern.

534. Es gibt offenbar noch andere adiabatische Invarianten außer $2T/\nu$. Folgende Beispiele sind von Ehrenfest angegeben worden ¹⁾.

Besitzt ein System zyklische Koordinaten, dann sind die entsprechenden Impulse adiabatische Invarianten.

Wenn die Rotation eines Ringes von Elektronen durch eine Änderung eines magnetischen Feldes beeinflußt wird, dessen Kraftlinien senkrecht zu der Ebene der Rotation laufen, dann ist die Summe aus dem Drehimpuls und dem elektromagnetischen Impuls eine adiabatische Invariante.

Wird ein Bohrsches Wasserstoffatom (§ 499) durch ein veränderliches elektrisches Feld beeinflußt, dann ist der Drehimpuls um eine Gerade parallel zu den elektrischen Kraftlinien eine adiabatische Invariante.

Wenn ein Teilchen irgendwelcher Art eine Bahn um ein zentrales Kraftfeld mit veränderlicher Intensität beschreibt, dann ist der Drehimpuls eine adiabatische Invariante.

Der in § 532 angegebene Satz war bloß auf Systeme anwendbar, die eine einzige bestimmte Schwingungsperiode haben. Die entsprechende Erweiterung dieses Satzes auf Systeme von allgemeinerem Typus, einschließlich nicht-periodischer Systeme, zu finden, bildet eines der Hauptprobleme der Quantendynamik im gegenwärtigen Zeitpunkt.

535. Die Energie einer bestimmten Klasse dynamischer Systeme kann in die Form

$$(1001) \quad E = f_1(p_1, q_1) + f_2(p_2, q_2) + \dots + f_n(p_n, q_n)$$

gebracht werden, und man findet, daß die Bewegung solcher Systeme, wenn man sie nach dem Prinzip der kleinsten Wirkung berechnet, so beschaffen ist, daß die Änderungen in irgend einer Koordinate q_s unabhängig von den Werten der anderen Koordinaten sind. Für eine bestimmte Anzahl von Koordinaten, sagen wir q_1, q_2, \dots, q_m , wird man finden, daß die Änderungen aus regelmäßigen Schwingungen bestehen, und zwar so, daß die zu einer der Koordinaten q_s gehörigen zwischen fixen Grenzen mit einer bestimmten Periode σ_s beschrieben werden. Die kinetische Energie zerfällt in eine Summe aus einer Anzahl von Beiträgen von den

¹⁾ Verslag Amsterdam Acad. 25, 416 (1916) oder Phil. Mag. 33, 504 (1917).

verschiedenen Koordinaten und ihren Geschwindigkeiten. Ist T_s der Beitrag, der von q_s, \dot{q}_s abhängt, so sieht man sofort, daß

$$\int_0^{\sigma_s} 2 T_s dt$$

eine adiabatische Invariante ist, wenn man nur dafür sorgt, daß keine von den Perioden $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_m$ untereinander gleich oder kommensurabel wird. Es erscheint plausibel, daß man in einem solchen System die einzelne Gleichung (983) durch das System von s Gleichungen

$$(1002) \quad \int_{t=0}^{t=\sigma_s} p_s dq_s = \tau_s h \quad (s = 1, 2 \dots m)$$

ersetzen kann, vorausgesetzt, daß keine von den Perioden $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_m$ kommensurabel sind.

Ein Beispiel für ein solches System bietet ein fester Körper. Die verschiedenen Wellenbewegungen, die den Wärmeinhalt des festen Körpers (§ 515) darstellen, entsprechen den verschiedenen Koordinaten q_1, q_2, \dots, q_m , und die Gleichungen (1002) drücken einfach aus, daß die Energien der Wellenbewegungen der verschiedenen Perioden einzeln ganzzahlige Vielfache der entsprechenden Energiequanten sein müssen.

536. In der allgemeinsten Klasse von Systemen hat die Energie die allgemeine Gestalt

$$(1003) \quad E = f(p_1, q_1, p_2, q_2, \dots)$$

und läßt sich nicht in eine Summe von Termen zerlegen, von denen jeder nur von einer Koordinate und dem zugehörigen Impuls abhängt. Der zu der Koordinate q_κ gehörige Impuls p_κ ist gegeben durch

$$(1004) \quad p_\kappa = \frac{\partial E}{\partial \dot{q}_\kappa},$$

und das wird im allgemeinen nicht allein von p_κ und q_κ abhängen.

Es wird jedoch in jedem Problem eine gewisse Anzahl von Integralen der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen geben, sagen wir

$$(1005) \quad \begin{cases} \Phi_1(p_1, q_1, p_2, q_2, \dots) = \alpha_1, \\ \Phi_2(p_1, q_1, p_2, q_2, \dots) = \alpha_2 \quad \text{usw.} \end{cases}$$

worin $\alpha_1, \alpha_2, \dots$ Integrationskonstanten sind, die während der Bewegung denselben Wert so lange beibehalten, wie dies mit der klassischen Dynamik im Einklang bleibt. Bei gewissen Problemen wird es möglich sein, alle Variablen mit Ausnahme von p_κ und q_κ aus den Gleichungen (1004) und (1005) zu eliminieren, und so p_κ für einige Koordinaten wenigstens in der Gestalt

$$(1006) \quad p_\kappa = f_\kappa(q_\kappa)$$

auszudrücken.

Die Gleichung $f_\kappa(q_\kappa) = 0$ kann eine beliebige Anzahl von Wurzeln haben; jede Wurzel entspricht einem Werte von q_κ , für den $p_\kappa = 0$, so daß im allgemeinen, wenn dieser Wert von q_κ erreicht ist, p_κ sein Zeichen ändert und sich die Richtung des Impulses umkehrt.

Wenn $f_\kappa(q_\kappa) = 0$ keine Wurzeln hat, so behält der Impuls p_κ während der ganzen Bewegung sein Vorzeichen bei (Beispiel: Bewegung in gerader Linie ohne Einwirkung von Kräften).

Hat $f_\kappa(q_\kappa) = 0$ bloß eine Wurzel Q , so ist die Bewegung derart, daß p_κ dasselbe Zeichen beibehält, bis $q_\kappa = Q$ ist. In diesem Augenblick ändert sich das Zeichen des Impulses, und nachher behält der Impuls dasselbe Vorzeichen während der ganzen folgenden Bewegung (Beispiel: Bewegung auf einer Hyperbelbahn).

Hat allgemeiner $f_\kappa(q_\kappa) = 0$ wenigstens zwei Wurzeln und sind Q_1, Q_2 zwei aufeinanderfolgende Wurzeln, dann wird eine Bewegung möglich sein, bei der q_κ zwischen zwei Werten Q_1, Q_2 oszilliert. Systeme dieser Art werden „bedingt periodisch“ genannt. Jede Koordinate, für die sich der Impuls in der Form (1006) ausdrücken läßt, kann eine periodische Libration zwischen zwei festen Grenzen ausführen, genau so, als ob die Koordinate zu einem System mit nur einem Freiheitsgrad gehören würde. Für ein solches System ist von Sommerfeld, Epstein und anderen mit großem Erfolg angenommen worden, daß die Beschränkungs-gleichungen lauten

$$(1007) \quad \int p_s dq_s = \tau_s h,$$

worin die Integration sich über eine volle Librationsperiode der Koordinate q_s erstreckt. Es gibt eine solche Einschränkungsgleichung für jede Koordinate, deren Impuls in der Form (1006) ausgedrückt werden kann.

Diese hypothetische Annahme ist durch den Erfolg weitgehend bestätigt worden. Später wurde von Burgers¹⁾ bewiesen, daß die Größen auf der linken Seite der Gleichung (1007) adiabatische Invarianten sind, unter der alleinigen Bedingung, daß keine von den Perioden gleich oder kommensurabel sind. Ferner ist von Burgers²⁾ gezeigt worden, daß, wenn irgendwelche von den Perioden gleich oder kommensurabel sind, sagen wir die, welche den Koordinaten q_1, q_2, \dots, q_r entsprechen, eine adiabatische Invariante von der Gestalt

$$(1008) \quad \kappa_1 \int p_1 dq_1 + \kappa_2 \int p_2 dq_2 + \dots + \kappa_r \int p_r dq_r$$

existiert, worin $\kappa_1, \kappa_2, \dots$ numerische Faktoren sind.

Es erscheint demnach wahrscheinlich, daß die Einschränkungsgleichung in diesem Falle erhalten wird, indem man den Ausdruck (1008) gleich einem Vielfachen von τh setzt.

Anwendungen auf die Spektroskopie.

Das Bohrsche Atom.

537. Die vorstehenden Gleichungen erfahren ihre einfachste und erfolgreichste Anwendung auf die Elektronenbahnen. In der Tat haben die Gleichungen ihren Ursprung in Versuchen von Sommerfeld, von der Feinstruktur der Wasserstofflinien auf Grund der Bohrschen Theorie des Wasserstoffspektrums, die wir bereits in § 499 entwickelt haben, Rechenschaft zu geben. Die folgende Entwicklung ist im wesentlichen mit der von Sommerfeld gegebenen identisch³⁾.

Wir betrachten den einfachsten Fall eines einzigen Elektrons mit der Ladung $-e$, das eine geschlossene Bahn um einen positiven Kern mit der Ladung E beschreibt. Setzen wir $E = e$, so erhalten wir das normale Wasserstoffatom. Setzen wir $E = 4e$, so erhalten wir das positiv geladene Heliumatom, dessen Spektrum wir bereits in § 501 kurz betrachtet hatten.

¹⁾ J. M. Burgers, Amsterdam Academy Proc. 25, 849 (1916) oder Communications from the Phys. Lab. of Leiden, Supp. 41c.

²⁾ J. M. Burgers, Amsterdam Academy Proc. 25, 918 (1916) oder Communications from the Phys. Lab. of Leiden, Supp. 41 d.

³⁾ Ann. d. Phys. 51, 1 und 125 (1916) oder Atombau und Spektrallinien, S. 263 (Braunschweig 1921).

Sind M, m die Massen des Kernes bzw. des Elektrons, so ist die kinetische und die potentielle Energie des Systems gegeben durch

$$(1009) \quad T = \frac{1}{2} \frac{mM}{M+m} (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\Theta}^2); \quad V = -\frac{eE}{r},$$

worin r, Θ die Polarkoordinaten des Elektrons relativ zum Kern sind. In diesem Ausdruck für T ist angenommen, daß der Schwerpunkt des Systems in Ruhe ist. Ist der Schwerpunkt relativ zu den Achsen des Bezugssystems in Bewegung, dann müssen zu T offenbar noch Zusatzglieder hinzugenommen werden, diese werden jedoch die innere Bewegung des Atoms nicht beeinflussen.

Für das Wasserstoff- und Heliumatom ist m sehr klein gegen M , so daß diese Gleichungen die Gestalt

$$(1010) \quad T = \frac{1}{2} m (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\Theta}^2); \quad V = -\frac{eE}{r}$$

annehmen.

Wenn wir m/M nicht vernachlässigen wollen, so können wir dennoch die Bewegung aus Gleichung (1010) bestimmen, wenn wir nur m durch $mM/(M+m)$ im Endresultat ersetzen.

Die zwei Koordinaten Θ, r des Systems haben entsprechende Impulse p_1, p_2 , die gegeben sind durch

$$p_1 = m r^2 \dot{\Theta}, \quad p_2 = m \dot{r},$$

und die Gesamtenergie $H = T + V$, als Funktion von Θ, r, p_1, p_2 ausgedrückt, wird lauten

$$(1011) \quad H = \frac{1}{2} \left(\frac{p_2^2}{m} + \frac{p_1^2}{m r^2} \right) - \frac{eE}{r}.$$

538. Die erste der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen lautet

$$(1012) \quad \frac{d p_1}{d t} = -\frac{\partial H}{\partial \Theta} = 0,$$

und diese hat das Integral $p_1 = \text{const}$ oder

$$m r^2 \dot{\Theta} = \text{const},$$

was die Konstanz des Drehimpulses ausdrückt. An Stelle der zweiten Hamiltonschen Gleichung können wir die Energiegleichung benutzen. Bedeutet W die negative Energie der Bahn, dann wird diese Gleichung lauten: $H + W = 0$, oder nach Gleichung (1011)

$$(1013) \quad \frac{1}{2} \left(\frac{p_2^2}{m} + \frac{p_1^2}{m r^2} \right) - \frac{eE}{r} + W = 0.$$

Da p_1 konstant ist, so geht aus dieser Gleichung hervor, daß p_2 eine Funktion von r allein ist. Wir sehen also, daß das System von dem allgemeinen in § 536 besprochenen Typus ist, wie in der Tat anderwärts bereits bekannt ist. Wir können demnach annehmen, daß die Quanteneinschränkungsbedingungen lauten:

$$(1014) \quad \int p_1 d\Theta = \tau_1 h,$$

$$(1015) \quad \int p_2 dr = \tau_2 h,$$

worin die Größen auf der linken Seite jede über einen vollkommenen Zyklus integriert sind und daher adiabatische Invarianten darstellen.

In Gleichung (1014) sind die Grenzen für $\Theta:0$ und 2π , und da p_1 konstant ist, so wird aus der Gleichung

$$(1016) \quad p_1 = \frac{\tau_1 h}{2\pi}.$$

Welche Bahn auch immer das Elektron beschreiben wird, die klassische Mechanik verlangt, daß sein Drehimpuls konstant bleibt. Die Quantentheorie verlangt, daß dieser konstante Wert ein ganzzahliges Vielfaches von $h/2\pi$ sein soll. Die Bohrsche Annahme für kreisförmige Bahnen, die wir bereits in § 499 eingeführt hatten, zeigt sich nun als Spezialfall dieses allgemeinen Gesetzes.

539. Aus den Gleichungen (1013) und (1016) finden wir

$$p_2^2 = \frac{2eEm}{r} - 2Wm - \left(\frac{\tau_1 h}{2\pi}\right)^2 \frac{1}{r^2}.$$

Wir wollen dies in der Form

$$p_2^2 = \left(\frac{\tau_1 h}{2\pi}\right)^2 \left[\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r}\right)\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_2}\right)\right]$$

schreiben, so daß gilt

$$(1017) \quad \left(\frac{\tau_1 h}{2\pi}\right)^2 \frac{1}{r_1 r_2} = 2Wm; \quad \left(\frac{\tau_1 h}{2\pi}\right)^2 \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right) = 2eEm.$$

Die Grenzen für die Libration in r sind r_1 und r_2 , so daß sich die Gleichung (1015) durch

$$\frac{\tau_1 h}{2\pi} \int_{r_1}^{r_2} \left[\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r}\right)\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_2}\right)\right]^{1/2} dr = \tau_2 h$$

ersetzen läßt.

Um dies zu integrieren, setzen wir $\frac{1}{r} = \frac{1}{r_1} \cos^2 \Theta + \frac{1}{r_2} \sin^2 \Theta$ und erhalten

$$\int_{r_1}^{r_2} \left[\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r} \right) \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_2} \right) \right]^{1/2} dr = 2 \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)^2 \int_0^{\pi/2} \frac{\sin^2 \Theta \cos^2 \Theta d\Theta}{\left(\frac{1}{r_1} \cos^2 \Theta + \frac{1}{r_2} \sin^2 \Theta \right)^2}$$

$$= \frac{\pi}{\sqrt{(r_1 r_2)}} (\sqrt{r_2} - \sqrt{r_1})^2.$$

Daher verwandelt sich unsere Gleichung in

$$\frac{\tau_1}{2\sqrt{(r_1 r_2)}} = \frac{\tau_2}{(\sqrt{r_2} - \sqrt{r_1})^2} = \frac{\tau_1 + \tau_2}{r_1 + r_2},$$

und wenn wir für $r_1 r_2$ und $r_1 + r_2$ aus den Gleichungen (1017) einsetzen, so wird daraus

$$(1018) \quad W = \frac{2\pi^2 m e^2 E^2}{(\tau_1 + \tau_2)^2 h^2}.$$

Nach einer aus der Theorie der Zentralbewegungen wohl-bekanntem Formel ist die Exzentrizität der Bahn gegeben durch

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{2 W p_1^2}{m e^2 E^2},$$

und das wird in dem vorliegenden Problem gleich

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{\tau_1^2}{(\tau_1 + \tau_2)^2}.$$

Es zeigt sich nun, daß, wenn wir die einfache Annahme der kreisförmigen Bahnen fallen lassen, der Effekt der zweiten Bedingung darin besteht, die Exzentrizität der Bahn auf bestimmte Werte zu beschränken. Der spezielle Wert $\tau_2 = 0$ liefert $\varepsilon = 0$ und entspricht daher den Kreisbahnen. Im allgemeinen sind die einzigen erlaubten Bahnen jene, bei denen das Verhältnis der Achsen (b/a) rational ist.

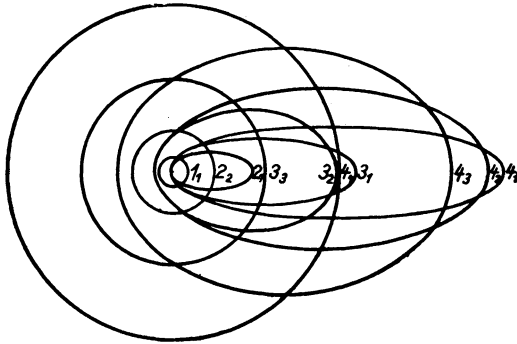
Fig. 27 zeigt die ersten Bahnen, die für das einfachste System von allen möglich sind, nämlich das Wasserstoffatom.

Ein Vergleich der Gleichung (1018) mit unserer früheren Gleichung (949) zeigt, daß die für W von der jetzigen Theorie erlaubten Werte genau mit jenen identisch sind, die von der einfacheren Bohrschen Formel für Kreisbahnen zugelassen werden, nämlich

$$(1019) \quad W = \frac{2\pi^2 m e^2 E^2}{\tau^2 h^2}.$$

Es besteht jedoch der wesentliche Unterschied, daß nach der allgemeineren, jetzt besprochenen Theorie eine Bahn, deren Energie durch die Gleichung (1019) dargestellt wird, auf sehr viel mehr verschiedene Arten beschrieben werden kann, die den Arten entsprechen, wie man τ als die Summe zweier ganzer Zahlen τ_1 und τ_2 ausdrücken kann. Dieser Umstand scheint auf den ersten Blick die allgemeine Theorie der elliptischen Bahnen mechanisch verständlicher zu machen, als es die einfachere Theorie von Bohr war. Nach der einfacheren Bohrschen Theorie benötigte eine plötzliche Änderung der Energie einen plötzlichen Sprung des Elektrons von einer kreisförmigen Bahn zu einer anderen

Fig. 27.



mit verschiedenem Radius; eine Energieänderung verlangte also, daß das Elektron von einem Punkte des Raumes zu einem anderen spränge. Nach der allgemeineren Theorie, die wir jetzt untersucht haben, dürfte ein Energiesprung bloß einen plötzlichen Sprung der Geschwindigkeit des Elektrons verlangen, der nicht von einem Sprunge im Raume begleitet wird, so daß die mechanischen Begleiterscheinungen einer plötzlichen Energieänderung für gewisse Werte von τ_1 , τ_2 , τ'_1 und τ'_2 bloß solcher Art zu sein brauchen, wie sie durch einen plötzlichen Stoß oder Impuls nach den gewöhnlichen Gesetzen der Mechanik hervorgebracht würden. Nichtsdestoweniger macht die Sommerfeldsche Arbeit, wie wir später besprechen werden, von dieser vermittelnden Betrachtungsweise der Quantendynamik keinen Gebrauch. Man beobachtet nicht nur Spektrallinien, die nach der Sommerfeldschen Theorie durch wirkliche Sprünge im Raume von einer Kreisbahn zu einer

anderen hervorgebracht werden, die Intensität dieser Linien übertrifft auch weit die von solchen Linien, die einer bloßen Änderung der Geschwindigkeit entsprechen würden.

Wir können annehmen, daß ein plötzlicher Sprung der Energie von einer Konfiguration τ_1, τ_2 der Energie W zu einer zweiten Konfiguration τ'_1, τ'_2 der Energie W' in der Emission (oder Absorption) eines Quants von Strahlungsenergie der Frequenz besteht, die bestimmt ist durch

$$h\nu = W' - W = \frac{2\pi^2 m e^2 E^2}{h^2} \left[\frac{1}{(\tau_1 + \tau_2)^2} - \frac{1}{(\tau'_1 + \tau'_2)^2} \right].$$

Setzen wir, wie in Gleichung (952),

$$N = \frac{2\pi^2 m e^2 E^2}{h^3},$$

so ist das System der Frequenzen gegeben durch

$$(1020) \quad \nu = N \left[\frac{1}{(\tau_1 + \tau_2)^2} - \frac{1}{(\tau'_1 + \tau'_2)^2} \right],$$

worin $\tau_1, \tau_2, \tau'_1, \tau'_2$ irgendwelche ganzzahligen Werte haben können. Der Wert von ν hängt jedoch bloß von den zwei Größen $\tau_1 + \tau_2$ und $\tau'_1 + \tau'_2$ ab. Jede von ihnen kann alle möglichen ganzzahligen Werte haben, aber keine anderen. Das durch die Gleichung (1020) dargestellte Spektrum ist also genau identisch mit dem durch die einfachere Gleichung (951) von Bohr gegebenen, das mit anderer Bezeichnungsweise nun in der Form

$$(1021) \quad \nu = N \left[\frac{1}{\tau_1^2} - \frac{1}{\tau'_1^2} \right]$$

geschrieben werden kann.

Diese Gleichung wurde, wie man sich erinnern wird, unter der Annahme abgeleitet, daß alle Bahnen notwendig kreisförmig seien; dies läßt sich in der Tat sofort aus der allgemeinen Gleichung (1020) ableiten, wenn man $\tau_2 = \tau'_2 = 0$ setzt.

540. Wenngleich die beiden Gleichungen (1020) und (1021) genau dasselbe Spektrum voraussagen, so sieht man doch leicht, daß ihre physikalische Bedeutung weitaus verschieden ist.

So erhält man z. B. nach der einfachen Bohrschen Formel (1021) die Linie H_α , indem man $\tau_1 = 2, \tau'_1 = 3$ setzt. Nach der vollständigeren Gleichung (1020) jedoch wird die Linie H_α durch irgend eine Reihe von ganzzahligen Werten von $\tau_1, \tau_2, \tau'_1, \tau'_2$ gegeben sein, die $\tau_1 + \tau_2 = 2$ und $\tau'_1 + \tau'_2 = 3$ machen. Die

Werte $\tau_1 = 0$, $\tau'_1 = 0$ sind verboten, da diese bewirken würden, daß das Elektron und der Kern in dem Punkte ihrer größten Annäherung zusammenfallen. Schließen wir dies aus, dann gibt es zwei Gruppen von Werten, die $\tau_1 + \tau_2 = 2$ machen, nämlich

$$\tau_1 = 2, \tau_2 = 0 \text{ und } \tau_1 = 1, \tau_2 = 1,$$

und es gibt drei Gruppen von Werten, die $\tau'_1 + \tau'_2 = 3$ machen, nämlich

$$\tau'_1 = 3, \tau'_2 = 0; \tau'_1 = 2, \tau'_2 = 1; \tau'_1 = 1, \tau'_2 = 2.$$

Es gibt also im ganzen sechs Gruppen von Werten, woraus hervorgeht, daß nach der vollständigen Theorie, die wir jetzt besprechen, die Linie H_α auf sechs verschiedenen Wegen entstehen kann. Mit anderen Worten, sie stellt die Superposition von sechs Spektrallinien dar.

Eine Spektrallinie, die die Überlagerung einer Anzahl von zusammenfallenden Linien darstellt, kann in ihre verschiedenen Komponenten durch verschiedene bekannte physikalische Methoden zerlegt werden, wie z. B. die Überlagerung eines magnetischen Feldes (Zeemaneffekt) oder eines elektrischen Feldes (Stark-effekt). Sommerfeld¹⁾ hat in Verfolgung einer früheren Spekulation von Bohr²⁾ vermutet, daß die Feinstruktur der Spektrallinien eine dauernde Zerlegung der Linienkomponenten aufzeigt, die von der Abhängigkeit der Masse eines bewegten Elektrons von seiner Geschwindigkeit herrühren könnte. Solange wir, wie wir es bisher getan haben, annehmen, daß das Elektron eine konstante Masse m hat, die von seiner Geschwindigkeit unabhängig ist, sind die Energien aller Bahnen, für die $\tau_1 + \tau_2$ denselben Wert hat, gleich [vgl. Gleichung (1018)]. Sobald man die Abhängigkeit der Masse von der Geschwindigkeit in Betracht zieht, hängt die Energie, wie wir jetzt sehen werden, von τ_1 und τ_2 ab, und das Resultat muß eine dauernde Zerlegung der Komponenten einer Spektrallinie sein.

Die Relativitätszerlegung der Spektrallinien.

541. Bedeutet c die Geschwindigkeit eines Elektrons in irgend einem Zeitpunkt und C die Lichtgeschwindigkeit, so ist die

¹⁾ Münchener Akad. Sitzungsber. 1915, S. 425 u. 459 und Ann. d. Phys. 51, 1 (1916). Siehe auch Atombau und Spektrallinien, Kap. 5.

²⁾ Phil. Mag. 29, 332 (1915).

Masse des Elektrons nach der Relativitätstheorie gegeben durch die Gleichung

$$(1022) \quad m = m_0 (1 - \beta^2)^{-1/2},$$

worin β für c/C geschrieben ist und m_0 die Masse des Elektrons bedeutet, wenn es relativ zu den Achsen des Bezugssystems in Ruhe ist.

Wir wollen für den Augenblick das Problem durch die Annahme vereinfachen, daß die Masse des Elektrons gegen die des Kernes, um den es kreist, vernachlässigbar sei. Dann wird anstatt durch Gleichung (1010) die kinetische und potentielle Energie gegeben sein durch

$$(1023) \quad T = m_0 C^2 [(1 - \beta^2)^{-1/2} - 1], \quad V = -\frac{eE}{r},$$

wo die erste Gleichung die gewöhnliche Relativitätsformel für die Masse eines bewegten Partikels ist. Bis auf Glieder von der Ordnung $(c/C)^4$ reduziert sie sich auf $\frac{1}{2} m c^2$.

Daraus erhalten wir als Energiegleichung

$$(1024) \quad W = \frac{eE}{r} - m_0 C^2 [(1 - \beta^2)^{-1/2} - 1],$$

wo W , wie vorhin, die Arbeit ist, die man aufwenden muß, um das Elektron aus seiner Bahn ins Unendliche zu entfernen, und daher, während die Bahn beschrieben wird, stets konstant bleibt.

Das Prinzip der Erhaltung des Drehimpulses liefert wie früher die Beziehung

$$m r^2 \dot{\Theta} = p_1,$$

worin p_1 konstant ist und m durch die Gleichung (1022) gegeben ist. Benutzen wir diese Gleichung, so können wir schreiben

$$(1025) \quad \frac{d}{dt} = \frac{p_1}{m r^2} \frac{d}{d\Theta}.$$

Sind x, y kartesische Koordinaten in der Bahnebene, derart, daß $x = r \cos \Theta$, $y = r \sin \Theta$, so haben wir

$$\dot{x} = \frac{d}{dt} (r \cos \Theta) = \frac{p_1}{m r^2} \frac{d}{d\Theta} (r \cos \Theta) = \frac{p_1}{m} \left(\frac{1}{r^2} \frac{dr}{d\Theta} \cos \Theta - \frac{1}{r} \sin \Theta \right),$$

so daß wieder, mit Benutzung der Relation (1025), gilt

$$\frac{d}{dt} (m \dot{x}) = \frac{p_1^2}{m r^2} \frac{d}{d\Theta} \left(\frac{1}{r^2} \frac{dr}{d\Theta} \cos \Theta - \frac{1}{r} \sin \Theta \right).$$

Setzen wir $\frac{1}{r} = u$, so wird daraus

$$(1026) \quad \frac{d}{dt}(m\dot{x}) = -\frac{p_1^2}{m} \left(\frac{d^2 u}{d\Theta^2} + u \right) \frac{\cos \Theta}{r^2}.$$

Wir wissen jedoch, daß die Bewegungsgleichungen des Elektrons lauten¹⁾

$$\frac{d}{dt}(m\dot{x}) = -\frac{eE}{r^2} \cos \Theta,$$

woraus man durch Vergleich mit (1026) erhält

$$(1027) \quad \frac{d^2 u}{d\Theta^2} + u = \frac{eEm}{p_1^2} = \frac{eEm_0}{p_1^2} (1 - \beta^2)^{-1/2}.$$

Das ist die Differentialgleichung der Bahn, die beschrieben wird, wenn man die relativistische Änderung der Masse mit der Geschwindigkeit in Rechnung zieht. Der Unterschied gegenüber der einfacheren Gleichung, die man erhält, wenn man die Änderung der Masse vernachlässigt, besteht bloß in der Anwesenheit des Faktors $(1 - \beta^2)^{-1/2}$ auf der rechten Seite.

542. Der Wert des Faktors $(1 - \beta^2)^{-1/2}$ folgt sofort aus der Energiegleichung (1024), und wenn wir diesen Wert benutzen, wird aus Gleichung (1027)

$$(1028) \quad \frac{d^2 u}{d\Theta^2} + u \left[1 - \left(\frac{eE}{p_1 C} \right)^2 \right] = \frac{eE}{p_1^2} \left(m_0 - \frac{W}{C^2} \right).$$

Das allgemeine Integral hat die Gestalt

$$(1029) \quad u = A \cos \gamma \Theta + B \sin \gamma \Theta + D,$$

und man findet durch Einsetzen in die ursprüngliche Gleichung, daß

$$(1030) \quad \gamma^2 = 1 - \left(\frac{eE}{p_1 C} \right)^2, \quad D = \frac{eE}{\gamma^2 p_1^2} \left(m_0 - \frac{W}{C^2} \right)$$

ist, während A , B Integrationskonstanten sind. Durch entsprechende Wahl der Ausgangslinie $\Theta = 0$ können wir $B = 0$ machen. Setzen wir ferner $A = \varepsilon D$, so verwandelt sich die Gleichung in

$$(1031) \quad \frac{1}{r} = D(1 + \varepsilon \cos \gamma \Theta).$$

Dies unterscheidet sich von der Gleichung der elliptischen Bahn, die ein Elektron mit konstanter Masse beschreiben würde,

¹⁾ Vgl. Jeans, *Electricity and Magnetism* (5. Aufl.), § 692, 694.

nur dadurch, daß Θ durch $\gamma\Theta$ ersetzt ist. Da γ nur sehr wenig von Eins abweicht, so kann man die Gleichung (1031) als die Gleichung einer elliptischen Bahn ansehen, die einer langsamen Vorrückung des Perihels unterworfen ist. ε ist offenbar die Exzentrizität dieser elliptischen Bahn.

Wir gehen nun daran, die negative Energie W dieser Bahn zu berechnen. Da W während der Beschreibung dieser Bahn konstant bleibt, so genügt es, diese Größe an dem bequemsten Punkte auszuwerten, und wir wählen dazu das Perihel, für das $\Theta = 0$ ist. An diesem Punkte ist

$$\frac{1}{r} = D(1 + \varepsilon).$$

Ferner ist $\dot{r} = 0$, so daß

$$\beta = \frac{c}{C} = \frac{r\dot{\Theta}}{C} = \frac{p_1}{mrC} = \frac{p_1 D}{mC} (1 + \varepsilon),$$

woraus nach Gleichung (1022) folgt:

$$(1032) \quad \frac{\beta}{(1 - \beta^2)^{1/2}} = \frac{p_1 D}{m_0 C} (1 + \varepsilon) = \frac{eE}{\gamma^2 p_1 C} \left(1 - \frac{W}{m_0 C^2}\right) (1 + \varepsilon).$$

Aus der Energiegleichung (1024) erhalten wir, wenn wir $1/r$ durch $D(1 + \varepsilon)$ ersetzen

$$(1033) \quad \frac{1}{(1 - \beta^2)^{1/2}} = \left[1 + \left(\frac{eE}{\gamma p_1 C}\right)^2 (1 + \varepsilon)\right] \left(1 - \frac{W}{m_0 C^2}\right).$$

Quadrieren wir die Gleichungen (1033) und (1032) und subtrahieren die entsprechenden Seiten, so finden wir

$$(1034) \quad \begin{cases} 1 = \left[\left\{1 + \left(\frac{eE}{\gamma p_1 C}\right)^2 (1 + \varepsilon)\right\}^2 - \left(\frac{eE}{\gamma^2 p_1 C}\right)^2 (1 + \varepsilon)^2 \right] \\ \left(1 - \frac{W}{m_0 C^2}\right)^2 = \left[1 + \left(\frac{eE}{\gamma p_1 C}\right)^2 (1 - \varepsilon^2)\right] \left(1 - \frac{W}{m_0 C^2}\right)^2, \end{cases}$$

eine Gleichung, die den Wert von W bestimmt.

543. Die Gleichungen (1031) und (1034) liefern die Bahn und die Größe ihrer Energie, wie sie von der klassischen Mechanik modifiziert durch die Relativitätstheorie vorausgesagt werden. Zu diesen Gleichungen fügt nun die Quantentheorie noch zwei Einschränkungsgleichungen hinzu, eine für jede der Koordinaten Θ und r .

Die der Koordinate Θ entsprechende Einschränkungsgleichung lautet ebenso wie die aus der einfacheren Untersuchung des § 538 folgende in der die Relativitätskorrektur vernachlässigt war, nämlich

$$(1035) \quad p_1 = \frac{\tau_1 h}{2\pi}.$$

Um die zweite Einschränkungsgleichung zu bestimmen, bemerken wir, daß r eine Libration zwischen Werten ausführt, die gegeben sind durch

$$\frac{1}{r} = D(1 \pm \varepsilon).$$

Gemäß der in § 536 auseinandergesetzten Idee setzt Sommerfeld die zweite Einschränkungsgleichung in der Form

$$(1036) \quad \int p_2 dr = \tau_2 h$$

an, worin die Integration über einen vollständigen Zyklus von Veränderungen in r , sagen wir von $\Theta = 0$ bis $\Theta = 2\pi/\gamma$, erstreckt ist. In dieser Gleichung ist

$$p_2 = m\dot{r} = m\dot{\Theta} \frac{dr}{d\Theta} = \frac{p_1}{r^2} \frac{dr}{d\Theta},$$

so daß die Gleichung lautet

$$\int_{\Theta=0}^{\Theta=2\pi/\gamma} \frac{p_1}{r^2} \left(\frac{dr}{d\Theta} \right)^2 d\Theta = \tau_2 h.$$

Benutzen wir den Wert von r aus Gleichung (1031) und führen die Integration aus, so liefert das

$$2\pi p_1 \gamma \left[\frac{1}{(1-\varepsilon^2)^{1/2}} - 1 \right] = \tau_2 h.$$

Kombinieren wir das mit der Gleichung (1035), so zeigt sich, daß die Exzentrizität der Bahn nun auf Werte beschränkt ist, die durch

$$1 - \varepsilon^2 = \frac{\gamma^2 \tau_1^2}{(\tau_2 + \gamma \tau_1)^2}$$

dargestellt werden, worin τ_1 , τ_2 ganze Zahlen sind. Das unterscheidet sich von dem in § 539 gefundenen Wert durch das Auftreten von $\gamma \tau_1$ an Stelle von τ_1 .

Setzen wir den eben erhaltenen Wert für $1 - \varepsilon^2$ und für p_1 den Wert aus Gleichung (1035) ein, so wird aus der Gleichung (1034)

$$\left[1 + \left(\frac{2\pi e E}{h C(\tau_2 + \gamma \tau_1)}\right)^2\right] \left(1 - \frac{W}{m_0 C^2}\right)^2 = 1,$$

so daß

$$(1037) \quad \frac{W}{m_0 C^2} = 1 - \left[1 + \left(\frac{2\pi e E}{h C(\tau_2 + \gamma \tau_1)}\right)^2\right]^{-1/2}.$$

Die rechte Seite kann man nach dem Binomialsatz entwickeln und erhält

$$(1038) \quad W = \frac{2\pi^2 m_0 e^2 E^2}{(\tau_2 + \gamma \tau_1)^2 h^2} \left[1 - \frac{3}{4} \left(\frac{2\pi e E}{h C(\tau_2 + \gamma \tau_1)}\right)^2 + \dots\right].$$

Das ist die Gleichung, die an Stelle der Gleichung (1018) gesetzt werden muß, wenn man die Modifikation durch die Relativität in Rechnung setzt. Man sieht ohne weiteres, daß W nun nicht mehr bloß von der Summe $\tau_1 + \tau_2$ abhängt.

Aus den Gleichungen (1030) und (1035) folgt

$$\gamma^2 = 1 - \left(\frac{2\pi e E}{h C \tau_1}\right)^2,$$

so daß

$$\gamma = 1 - \frac{2\pi^2 e^2 E^2}{h^2 C^2 \tau_1^2} + \dots$$

und

$$\frac{1}{(\tau_2 + \gamma \tau_1)^2} = \frac{1}{(\tau_1 + \tau_2)^2} \left[1 + \frac{4\pi^2 e^2 E^2}{h^2 C^2 \tau_1 (\tau_1 + \tau_2)} + \dots\right]$$

wird.

Daraus sehen wir, daß der durch die Gleichung (1038) dargestellte Wert von W in der Form

$$(1039) \quad W = \frac{2\pi^2 m_0 e^2 E^2}{(\tau_1 + \tau_2)^2 h^2} \left[1 + \left(\frac{2\pi e E}{h C(\tau_1 + \tau_2)}\right)^2 \left(\frac{1}{4} + \frac{\tau_2}{\tau_1}\right) + \dots\right]$$

entwickelt werden kann.

Das ist eine Entwicklung nach Potenzen von $(2\pi e E/h C)^2$, und da diese Größe numerisch von der Größenordnung $5 \cdot 10^{-6}$ ist, so ist es klar, daß man alle Glieder außer den hingeschriebenen, die von $(2\pi e E/h C)^4$ abhängen, vernachlässigen kann.

544. Die Korrektur zu der einfachen Formel (1018), die man erhält, wenn man die Relativitätskorrektur vernachlässigt, wird durch das Glied in eckigen Klammern in der Gleichung (1039) dargestellt. Wir sehen, daß es aus zwei Teilen besteht:

I. Einer Vergrößerung von W um den Faktor

$$1 + \frac{1}{4} \left(\frac{2\pi e E}{h C (\tau_1 + \tau_2)} \right)^2 \quad \text{oder} \quad 1 + \frac{W}{2 m_0 C^2}.$$

II. Einer Vergrößerung von W um einen weiteren Betrag gleich dem $4\tau_2/\tau_1$ -fachen des vorhergehenden.

Für eine Kreisbahn ist $\tau_2 = 0$, und es bleibt allein die erste Korrektur übrig. Diese Korrektur wird von Sommerfeld „relativistische Korrektur für Kreisbahnen“ genannt.

Die zweite Korrektur hängt von τ_2 und τ_1 einzeln ab, und ist also für Bahnen mit verschiedenen Exzentrizitäten verschieden. Diese Korrektur ist es, die zu der Aufspaltung der Spektrallinien Anlaß gibt.

Geht ein Elektron in einem Atom plötzlich von einer Bahn mit der Energie $-W$ auf eine solche mit der Energie $-W'$ über, so ist die Frequenz der ausgesandten Strahlung wie in § 500 gegeben durch

$$(1040) \quad h\nu = W' - W.$$

Wenn sowohl W' als auch W eine Anzahl diskreter jedoch wenig voneinander verschiedener Werte haben kann, so werden die entstehenden Werte von ν ähnlich diskrete und wenig voneinander verschiedene Werte besitzen. In dieser Weise gibt Sommerfeld von der Feinstruktur einer Anzahl von Linien in den Spektren von Wasserstoff und Helium Rechenschaft.

Die Feinstruktur der Wasserstoff- und Heliumlinien.

545. Wir wollen zunächst die gewöhnliche Balmerreihe des Wasserstoffs betrachten. Wie in § 501 erhalten wir diese, indem wir $E = e$ und $\tau'_1 + \tau'_2 = 2$ setzen. Schreiben wir, wie in Gleichung (955):

$$\frac{2\pi^2 m_0 e^4}{h^3} = N_H,$$

so erhalten wir aus Formel (1039)

$$(1041) \quad W = N_H \frac{h}{(\tau_1 + \tau_2)^2} \left[1 + \frac{4\pi^2 e^4}{h^2 C^2 (\tau_1 + \tau_2)^2} \left(\frac{1}{4} + \frac{\tau_2}{\tau_1} \right) \right],$$

und wenn wir noch $\tau'_1 + \tau'_2 = 2$ machen:

$$(1042) \quad W' = N_H \frac{h}{4} \left[1 + \frac{\pi^2 e^4}{h^2 C^2} \left(\frac{1}{4} + \frac{\tau'_2}{\tau'_1} \right) \right].$$

Setzen wir $\tau_1 + \tau_2 = n$, so sind die Frequenzen nach Gleichung (1040) gegeben durch

$$(1043) \quad \nu = N' \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) + N_H \frac{\pi^2 e^4}{\hbar^2 C^2} \left(\frac{\tau_2'}{4\tau_1'} - \frac{4\tau_2}{n^4\tau_1} \right),$$

wo

$$(1044) \quad N' = N_H \left[1 + \frac{\pi^2 e^4}{\hbar^2 C^2} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{n^2} \right) \right].$$

Das erste Glied auf der rechten Seite der Gleichung (1043) stellt eine Balmerreihe dar, in der der Wert der Rydbergschen Konstanten N' von einem Gliede zum nächsten ein wenig variiert. Messungen an der Balmerreihe durch Paschen haben tatsächlich eine Variation dieser Art enthüllt. Sommerfeld führt die folgenden, durch Messungen an den Linien H_α , H_β , H_γ , H_δ erhaltenen Werte an:

H_α	H_β	H_γ	H_δ
$N' = 109678,205$	$109678,164$	$109678,167$	$109678,198$

und gibt die folgende Tabelle an, welche die durch diese Beobachtungen gegebenen Werte von $10^6 \cdot \Delta N'/N$ mit den aus der Gleichung (1044) vorausgesagten Werten vergleicht:

	$H_\alpha - H_\beta$	$H_\alpha - H_\gamma$	$H_\alpha - H_\delta$
Beobachtet	0,37	0,35	0,06
Vorausgesagt nach Gleichung(1044)	0,61	0,89	1,04

Die Übereinstimmung ist, abgesehen von Vorzeichen und der Größenordnung nicht besonders gut, Sommerfeld aber sieht die Übereinstimmung im Hinblick auf die außerordentliche Schwierigkeit bei der Anstellung der Messungen als befriedigend an.

546. Wir wollen nun zu der Betrachtung der Feinstruktur der Linien der Balmerreihe übergehen, die durch das letzte Glied auf der rechten Seite der Gleichung (1043) dargestellt wird. Für τ_1' und τ_2' gibt es nur zwei Wertegruppen (vgl. § 540), nämlich

$$\tau_1' = 2, \tau_2' = 0 \quad \text{und} \quad \tau_1' = 1, \tau_2' = 1,$$

wobei die erste einer Kreisbahn im Endzustand des Atoms entspricht und die zweite einer Endbahn mit der Exzentrizität $\frac{1}{2} \sqrt{3}$.

Setzen wir diese beiden Wertegruppen ein, so können wir die Serie (1043) durch die zwei einzelnen Serien

$$(1045) \quad \nu = N' \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) - N_H \frac{\pi^2 e^4}{\hbar^2 C^2} \frac{4 \tau_2}{n^4 \tau_1},$$

$$(1046) \quad \nu = N' \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{n^2} \right) - N_H \frac{\pi^2 e^4}{\hbar^2 C^2} \left(\frac{4 \tau_2}{n^4 \tau_1} - \frac{1}{4} \right)$$

ersetzen.

Die entsprechenden Linien in diesen Serien haben eine gemeinsame Frequenzdifferenz $\frac{1}{4} \frac{\pi^2 e^4}{\hbar^2 C^2} N_H$, deren numerischer Wert, wie man findet, gleich 0,365 ist. Die Balmerreihe sollte also eine Serie von Dubletts mit gleicher Frequenzdifferenz 0,365 sein, wobei jedes Glied dieser Dubletts seine eigene Feinstruktur besitzt.

Das entspricht im großen und ganzen der Beobachtung. Man hat gefunden, daß jede Linie der Balmerreihe ein Dublett ist, wobei die Frequenzdifferenz entweder konstant oder wenigstens angenähert konstant ist. Michelson hat die Frequenzdifferenzen der Linien H_α , H_γ mit 0,32 und 0,42 bestimmt. Man bemerkt, daß das Mittel daraus sehr nahe gleich 0,365 dem von der Sommerfeldschen Theorie vorhergesagten Wert ist. Die Frequenzdifferenz von H_α ist ferner von Fabry und Buisson mit 0,307 bestimmt worden. Sommerfeld ist der Ansicht, daß dieser Wert, den er für den zuverlässigsten hält, wegen der Details der Feinstruktur der beiden Linien, aus denen das Dublett zusammengesetzt ist, noch um ein Viertel seines Wertes zu vergrößern ist. Mit dieser Vergrößerung wird der Wert auf 0,384 erhöht, was in sehr naher Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert 0,365 steht.

Merton¹⁾ hat als Ergebnis einer sorgfältigen experimentellen Studie über das Problem die Behauptung aufgestellt, daß die Beobachtung in vollkommenem Einklang mit dem Sommerfeldschen theoretischen Wert steht, wenn man den starken Einfluß von Verunreinigungen auf die Sichtbarkeit der Linien berücksichtigt.

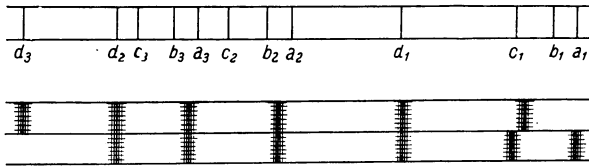
Der Wert dieser Größe kann jedoch genauer durch indirekte Methoden bestimmt werden. Dasselbe Dublett kommt im Spektrum

¹⁾ Proc. Roy. Soc. 97 A, 307 (1920).

des positiv geladenen Heliums und auch in der L -Serie der Röntgenspektren aller Elemente vor. Aus der ersten Quelle hat Paschen den Wert der Frequenzdifferenz zu $0,3645 \pm 0,0045$ bestimmt; die verschiedenen Dubletts in den L -Serien geben einen Wert, der sich sehr eng an den theoretischen Wert $0,365$ anschließt ¹⁾. Es ist also kaum daran zu zweifeln, daß die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment vollständig ist.

547. Sommerfeld betrachtet in voller Ausführlichkeit die von der Theorie sowohl für die Linien der Balmerreihe als auch anderer Wasserstoff- und Heliumserien vorausgesagte Feinstruktur. In Fig. 28 ist ein Beispiel für die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie angeführt. Die obere Zeile zeigt die relativen Stellungen der Linien, die nach der Sommerfeldschen Theorie die Heliumlinie $\lambda = 4686$ aufbauen sollen. Die zwei darunterstehenden Zeilen zeigen die beobachtete Struktur dieser Linie, und zwar das Bogen- bzw. das Funkenspektrum.

Fig. 28.



Man bemerkt, daß gewisse Linien, die von der Theorie vorausgesagt werden, überhaupt nicht in dem beobachteten Spektrum auftreten. Sommerfeld führt in seine Theorie gewisse Mutmaßungen ein in bezug auf die theoretisch in den verschiedenen Komponenten einer Linie zu erwartenden relativen Intensitäten, und ferner eine mutmaßliche Beschränkung ($\tau_1 \leq \tau_2$ und $\tau'_1 \leq \tau'_2$ in unserer Bezeichnung), die es verhindern würde, daß gewisse Linien überhaupt erscheinen. Wegen der Einzelheiten dieses Teiles der Sommerfeldschen Arbeit sowie auch wegen eines eingehenderen Studiums der Feinstruktur der einzelnen Linien verweisen wir auf die Originalarbeit von Sommerfeld ²⁾.

¹⁾ Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien (2. Aufl., 1921), S. 343 und 359.

²⁾ Ann. d. Phys. 51, 1 (1916).

Der Starkeffekt.

548. Stark¹⁾ hat entdeckt, daß Spektrallinien bei Vorhandensein eines elektrostatischen Feldes aufgespalten werden, wobei der Grad der Trennung proportional der Intensität des Feldes ist. Die theoretische Untersuchung dieses Effektes durch Epstein²⁾ bietet ein weiteres Beispiel einer erfolgreichen Anwendung der Quantendynamik.

Wir untersuchen zunächst die allgemeine Bewegung eines Elektrons um einen massebehafteten Kern bei Vorhandensein eines homogenen elektrostatischen Feldes. Wir nehmen den Kern zum Koordinatenursprung und die Richtung der Kraft als x -Achse. Die kinetische und die potentielle Energie sind gegeben durch

$$(1047) \quad 2T = m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2), \quad V = -\frac{Ee}{r} - eXx,$$

worin X die elektrische Feldstärke ist. Dies ist ein Spezialfall des allgemeinen Problems der Bewegung eines Partikels unter der Wirkung zweier Zentralkräfte und die Lösung von Epstein ist, abgesehen von der Einführung der Quantendynamik am Schluß, ein Spezialfall der bekannten Lösung, die zum ersten Male von Euler und Jacobi angegeben worden ist.

549. Wir wollen Zylinderkoordinaten x, ϖ, Θ einführen, mit Ox als Achse. Dann wird aus den Gleichungen (1047)

$$2T = m(\dot{x}^2 + \dot{\varpi}^2 + \varpi^2 \dot{\Theta}^2), \quad V = -\frac{Ee}{(x^2 + \varpi^2)^{1/2}} - eXx.$$

Nun gehen wir weiter zu Koordinaten über, die durch die Transformation

$$x + i\varpi = \frac{1}{2}(\xi + i\eta)^2$$

definiert sind.

Wir haben

$$x = \frac{1}{2}(\xi^2 - \eta^2), \quad \varpi = \xi\eta, \quad x^2 + \varpi^2 = \frac{1}{4}(\xi^2 + \eta^2)^2,$$

woraus folgt:

$$2T = m(\xi^2 + \eta^2)(\dot{\xi}^2 + \dot{\eta}^2) + m\xi^2\eta^2\dot{\Theta}^2,$$

$$V = -\frac{2Ee}{\xi^2 + \eta^2} - \frac{1}{2}eX(\xi^2 - \eta^2).$$

¹⁾ Ann. d. Phys. **43**, 965 (1914) und **48**, 193 (1915). Siehe auch Ann. d. Phys. **43**, 983 (1914) und die zwei folgenden Arbeiten.

²⁾ Ann. d. Phys. **50**, 489 (1916).

Die Impulse, die wir mit p_1, p_2, p_3 bezeichnen wollen, sind gegeben durch

$$p_1 = \frac{\partial T}{\partial \dot{\xi}} = m(\xi^2 + \eta^2) \dot{\xi}, \quad p_2 = \frac{\partial T}{\partial \dot{\eta}} = m(\xi^2 + \eta^2) \dot{\eta},$$

$$p_3 = \frac{\partial T}{\partial \dot{\Theta}} = m \xi^2 \eta^2 \dot{\Theta},$$

und die Hamiltonsche Funktion H , die gleich der Gesamtenergie $T + V$ ist, ausgedrückt als Funktion von p_1, p_2, p_3, ξ, η und Θ , nimmt die Gestalt

$$(1048) \quad H = \frac{1}{2m(\xi^2 + \eta^2)} \left[p_1^2 + p_2^2 + \frac{\xi^2 + \eta^2}{\xi^2 \eta^2} p_3^2 - 4mEe - meX(\xi^4 - \eta^4) \right]$$

an.

Die Bewegungsgleichungen des Elektrons sind die üblichen kanonischen Gleichungen

$$\frac{dp_1}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial \xi} \text{ usw.}$$

Da $\frac{\partial H}{\partial \Theta} = 0$, so zeigt die dritte von diesen Gleichungen, daß $\frac{dp_3}{dt} = 0$ ist. Mit anderen Worten, p_3 hat einen konstanten Wert, den wir mit α bezeichnen wollen. Es mißt den Drehimpuls um die x -Achse.

Die zwei übrigen Gleichungen lassen sich nicht direkt integrieren, man weiß jedoch aus der klassischen Lösung von Euler und Jacobi, daß sich die Variablen separieren lassen, wenn man Koordinaten ξ, η benutzt, so daß p_1, p_2 die Gestalt

$$(1049) \quad p_1 = f_1(\xi), \quad p_2 = f_2(\eta)$$

haben.

Unter Zugrundelegung dieser Formen erhält man ohne weiteres die wirklichen Werte der Funktionen f_1 und f_2 .

Während der Bewegung hat die Energie $T + V$ einen konstanten Wert, den wir, wie vorher, mit $-W$ bezeichnen wollen. Die Energiegleichung lautet also $H + W = 0$, worin H durch die Gleichung (1048) gegeben ist, und dies kann man in der Form

$$(1050) \quad \left\{ \begin{array}{l} 2m(\xi^2 + \eta^2)W + [f_1(\xi)]^2 + [f_2(\eta)]^2 \\ + \left(\frac{1}{\xi^2} + \frac{1}{\eta^2} \right) \alpha^2 - 4mEe - meX(\xi^4 - \eta^4) = 0 \end{array} \right.$$

schreiben.

In dieser Gleichung wird W als Konstante betrachtet, so daß die Gleichung von der Gestalt

(eine Funktion von ξ) + (einer Funktion von η) = 0
ist.

Dies kann nur dann befriedigt sein, wenn die Funktion von ξ einen konstanten Wert C hat, und die Funktion von η den konstanten Wert $-C$. Die Gleichung (1050) ist also äquivalent mit den beiden Gleichungen

$$(1051) \quad [f_1(\xi)]^2 + 2m\xi^2 W + \frac{\alpha^2}{\xi^2} - 2mEe - meX\xi^4 - C = 0,$$

$$(1052) \quad [f_2(\eta)]^2 + 2m\eta^2 W + \frac{\alpha^2}{\eta^2} - 2mEe + meX\eta^4 + C = 0.$$

Diese Gleichungen sind erste Integrale der Bewegungsgleichungen. Die vollständige Integration und die Diskussion der Bahn wird in der Originalarbeit von Epstein durchgeführt, die obigen Gleichungen enthalten jedoch alles, was für unseren vorliegenden Zweck wesentlich ist.

550. Die eben abgeleiteten Gleichungen stellen alle Bahnen dar, die mit der klassischen Mechanik vereinbar sind. Wir führen nun die Einschränkungsgleichungen der Quantentheorie ein, um diejenigen auszusondern, die nach der Quantenmechanik erlaubt sind.

Da $m(\dot{\xi}^2 + \eta^2)\dot{\xi} = p_1 = f_1(\xi)$, so folgt, daß $\dot{\xi}$ verschwinden wird, wenn $f_1(\xi) = 0$ ist, d. h. wenn

$$(1053) \quad meX\xi^6 - 2m\xi^4 W + (2mEe + C)\xi^2 - \alpha^2 = 0.$$

Die elektrostatischen Felder, die man im Laboratorium erhalten kann, entsprechen solchen Werten von X , daß der Koeffizient von ξ^6 in dieser Gleichung gegen die übrigen Koeffizienten klein ist. Die Gleichung wird also eine Wurzel haben, für die ξ^2 sehr groß sein wird, und zwei andere Wurzeln in ξ^2 , die näherungsweise gleich denen der Gleichung

$$2m\xi^4 W - (2mEe + C)\xi^2 + \alpha^2 = 0$$

sein werden.

Diese letztere Gleichung bestimmt offenbar jene Punkte, in denen $\dot{\xi} = 0$ ist auf der Bahn, die für $X = 0$ beschrieben wird. Diese Bahn kann elliptisch oder hyperbolisch sein, derzeit interessieren uns jedoch bloß die elliptischen Bahnen, in welchem

Fälle die Gleichung zwei reelle Wurzeln haben wird, und wir können annehmen, daß dann auch Gleichung (1053) zwei entsprechende reelle Wurzeln hat.

Ähnlich können wir annehmen, daß die Gleichung $f_2(\eta) = 0$, die die Werte von η bestimmt, in denen $\eta = 0$ ist, zwei reelle Wurzeln hat, für die η^2 nicht groß von der Ordnung $1/X$ ist.

Die Koordinaten ξ , η werden einzeln Librationen zwischen Werten von ξ und η , sagen wir ξ_1 , ξ_2 und η_1 , η_2 ausführen, die durch die eben besprochenen Gleichungen bestimmt sind. Daher können wir gemäß den in § 536 auseinandergesetzten Prinzipien die Quanteneinschränkungsgleichungen ansetzen in der Form

$$(1054) \quad \int_{\xi_1}^{\xi_2} p_1 d\xi = \tau_1 h, \quad \int_{\eta_1}^{\eta_2} p_2 d\eta = \tau_2 h, \quad \int_0^{2\pi} p_3 d\Theta = \tau_3 h.$$

Da p_3 den konstanten Wert α hat, kann man die dritte Gleichung sofort in der Form

$$(1055) \quad \alpha = \frac{\tau_3 h}{2\pi}$$

schreiben, während sich die beiden anderen Gleichungen verwandeln in

$$(1056) \quad \int_{\xi_1}^{\xi_2} f_1(\xi) d\xi = \tau_1 h, \quad \int_{\eta_1}^{\eta_2} f_2(\eta) d\eta = \tau_2 h,$$

worin $f_1(\xi)$ und $f_2(\eta)$ durch die Gleichungen (1051) und (1052) bestimmt sind.

Die zur Berechnung der linken Seiten dieser Gleichungen benötigten Integrationen auszuführen, erweist sich als sehr mühsam. Offenbar wird die erste Gleichung τ_1 , ausgedrückt durch die drei Konstanten W , α und C , liefern, die bei der Bestimmung von $f_1(\xi)$ aus Gleichung (1051) hineinkommen. Die zweite Gleichung liefert τ_2 , ausgedrückt durch dieselben drei Konstanten. Aus diesen zwei Gleichungen und (1055) läßt sich α und C eliminieren, und es bleibt eine Gleichung für W , ausgedrückt durch τ_1 , τ_2 , τ_3 , übrig. Epstein treibt die Berechnung nur bis zur ersten Ordnung in X , da man sofort sieht, daß für alle elektrischen Felder, die man im Laboratorium erhalten kann, die Glieder in X^2 vernachlässigbar sein werden. Einzelheiten der Integration findet

man in der Originalarbeit von Epstein¹⁾; es zeigt sich, daß das Endresultat lautet:

$$(1057) \quad \left\{ \begin{aligned} W &= \frac{2 \pi^2 m e^2 E^2}{h^2} \left[\frac{1}{(\tau_1 + \tau_2 + \tau_3)^2} \right] \\ &+ \frac{3 h^2 X}{8 \pi^2 m e E} (\tau_1 - \tau_2)(\tau_1 + \tau_2 + \tau_3), \end{aligned} \right.$$

und diese Gleichung drückt die Energie aller „erlaubten“ Bahnen als Funktion der drei ganzen Zahlen τ_1 , τ_2 , τ_3 aus.

551. Wir nehmen nun an, daß ein Elektron von einer Bahn mit der Energie $-W$, die durch die ganzen Zahlen τ_1 , τ_2 , τ_3 bestimmt ist, auf eine solche mit der Energie $-W'$ falle, die durch die ganzen Zahlen τ'_1 , τ'_2 , τ'_3 bestimmt ist. In Übereinstimmung mit der Annahme von Bohr, die wir in § 500 auseinandergesetzt haben, nehmen wir an, daß die frei gewordene Energie in Form eines einzigen Quantums monochromatischer Strahlung zutage tritt. Die Frequenz ν dieser Strahlung wird, wie in § 500, gegeben sein durch

$$h \nu = W' - W.$$

Wir wollen $\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 = n$, $\tau'_1 + \tau'_2 + \tau'_3 = n'$ setzen, so daß n , n' ganze Zahlen sind; dann finden wir mit Hilfe der Relation (1057), daß die Frequenz der emittierten Strahlung gegeben ist durch

$$(1058) \quad \left\{ \begin{aligned} \nu &= \frac{2 \pi^2 m e^2 E^2}{h^3} \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right) \\ &+ \frac{3 h X}{8 \pi^2 m e E} [n'(\tau'_1 - \tau'_2) - n(\tau_1 - \tau_2)]. \end{aligned} \right.$$

Setzt man $X = 0$, so reduziert sich diese Formel naturgemäß auf die bereits in § 500 angegebene Formel von Bohr. Das erste Glied auf der rechten Seite der Gleichung (1058) stellt also die unverrückte Linie dar, während der zweite Term die durch das elektrostatische Feld bewirkte Aufspaltung darstellt.

552. Glücklicherweise ist die Größe dieser Aufspaltung durch solche Felder, die sich im Laboratorium herstellen lassen, so groß, daß der Vergleich mit dem Experiment verhältnismäßig leicht ist.

¹⁾ l. c. S. 503—509.

Wir bemerken zunächst, daß $n'(\tau'_1 - \tau'_2) - n(\tau_1 - \tau_2)$ notwendig ganzzahlig ist. Nennen wir dies Z , dann ist die durch ein elektrisches Feld X bewirkte Verschiebung gleich

$$\delta\nu = \frac{3h}{8\pi^2 m e E} X Z.$$

Für ein gegebenes Feld X ist also jede Verschiebung ein ganzzahliges Vielfaches derselben Größe $3hX/8\pi^2 m e E$, so daß die Komponenten jeder Linie eine regelmäßige Reihe äquidistanter Linien bilden sollten. Die Einheit der Separation

$$\Delta\nu = \frac{3hX}{8\pi^2 m e E}$$

läßt sich leicht durch X ausdrücken, so daß die Voraussage der Theorie vollständig eindeutig ist, und keine verfügbaren Konstanten mehr vorhanden sind. Daß diese Voraussage sehr gut durch die Beobachtung bestätigt wird, wird sich aus den unten im Detail angeführten Beobachtungen zeigen.

Die Größen τ_1 und τ_2 gehen in unsere Fundamentalgleichungen symmetrisch ein, so daß irgend ein negativer Wert von $\tau_1 - \tau_2$ genau ebensogut möglich und ebenso wahrscheinlich sein muß wie der entsprechende positive Wert. Mit anderen Worten, ein elektrostatisches Feld sollte jede Spektrallinie so aufspalten, daß ihre Komponenten symmetrisch um die Stellung der ursprünglichen Linie angeordnet sind. Man findet zwar experimentell, daß dies der Fall ist, dies stellt jedoch keine Bestätigung der Theorie dar, da dies offenbar bei jeder Aufspaltung der Fall sein muß, bei der die Verschiebung einfach proportional zu X ist.

553. In den beiden vorhergehenden Problemen von Bahnbewegungen, die wir besprochen haben, zerfiel der Drehimpuls in Quanten, und die Möglichkeit der Quantenzahl Eins konnte von Anfang an außer acht gelassen werden, da die entsprechenden Bahnen so aussehen würden, daß der positive Kern und die negativen Elektronen sich in gewissen Zeitabständen vereinigen und dann sich wieder trennen würden. Bei dem jetzt behandelten Problem zerfällt der Drehimpuls p_s ebenfalls in Quanten, der Wert $\tau_3 = 0$ kann jedoch aus den Gründen, die vorhin zutrafen, nicht vernachlässigt werden. Bei dem jetzt behandelten Problem

nämlich ist eine Bahn, für die $\tau_3 = 0$ ist, bloß eine solche, die ständig in einer Ebene durch den Kern beschrieben wird, die die Richtung des elektrischen Feldes enthält. Verschwinden jedoch, wie Epstein bemerkt, sowohl τ_3 als auch eine der ganzen Zahlen τ_1 oder τ_2 , dann reduziert sich die Bahn auf eine gerade Linie durch den Kern. Solche Bahnen werden von Epstein als „Pendelbahnen“ bezeichnet, und man sollte meinen, daß man sie aus denselben Gründen, die oben galten, verwerfen sollte.

Epstein behält dennoch die „Pendelbahnen“ bei, obgleich er sie als außerordentlich unwahrscheinlich bezeichnet. Er untersucht zunächst, was es ausmacht, wenn man jene Werte von τ_1 , τ_2 , τ_3 ausschließt, die durch das Auswahlprinzip von Sommerfeld ausgeschlossen werden, das wir bereits in § 547 erwähnt haben. Man findet, daß dieses Prinzip zu weitgehend ist, da man gewisse Linien, die es verwirft, in Wirklichkeit beobachtet. Epstein ersetzt es demnach versuchsweise durch ein modifiziertes und weniger weitgehendes Auswahlprinzip, nach dem alle Linien ausgeschlossen werden müssen und daher nicht beobachtet werden sollten, mit Ausnahme derer, für die

$$\tau'_1 \leq \tau_1, \quad \tau'_2 \leq \tau_2, \quad \tau'_3 \leq \tau_3 + 1,$$

wobei der Unterschied gegenüber dem Sommerfeldschen Prinzip in der Ersetzung von τ_3 durch $\tau_3 + 1$ liegt.

Selbst mit diesem modifizierten Prinzip zeigt sich, daß eine Anzahl von Linien vorhergesagt wird, die nicht beobachtet werden, und eine Linie beobachtet wird, die nicht vorhergesagt ist¹⁾. Überdies werden jene Linien, die „Pendelbahnen“ entsprechen, beobachtet, wenn auch schwach. Einen detaillierten Vergleich mit den Beobachtungen bezüglich der Linien H_α , H_β , H_γ , H_δ findet man in der Originalarbeit von Epstein.

554. Eine andere Möglichkeit, die von Epstein nicht beachtet zu sein scheint, besteht darin, das Sommerfeldsche Aus-

¹⁾ Die fragliche Linie ist $Z = 22$ in H_γ . Der berechnete Wert von $A\lambda$ für diese Linie beträgt 29,3, für $Z = 21$ ist er 28,0. Stark beobachtete eine Linie, für die $A\lambda = 29,4$ ist, und Epstein identifiziert die Linie, da er den Wert $Z = 22$ ausgeschlossen hat, mit $Z = 21$, wobei die einzige Diskrepanz zwischen Theorie und Beobachtung hereinkommt, die gleich oder wenigstens vergleichbar mit einer Ångströmeinheit ist.

wahlprinzip überhaupt aufzugeben und bloß einfach diejenigen Bahnen auszuschließen, für die $\tau_3 = 0$ ist. Dies beseitigt sogleich die unmöglichen „Pendelbahnen“. Es beseitigt auch, aus weniger augenscheinlichen Gründen, elliptische Bahnen, für die kein Drehimpuls um die elektrischen Kraftlinien besteht. Jedoch ist dieses Auswahlprinzip nicht willkürlicher als das von Epstein, während es den Vorteil hat, eine Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung herzustellen, die praktisch vollkommen ist.

555. Als Beispiele der guten Übereinstimmung der Epstein-schen Theorie mit der Beobachtung wollen wir im einzelnen die Linien H_β und H_γ betrachten. Es sind die Beobachtungen von Stark zugrunde gelegt, die berechneten Linien sind jene, die in der Arbeit von Epstein angegeben sind¹⁾, mit dem Unterschied, daß die Linien gemäß dem anderen, eben erläuterten Auswahlprinzip ausgesondert sind.

Für diese beiden Linien ist $\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 = n = 2$. Unser Auswahlprinzip schließt den Wert $\tau_3 = 0$ aus, so daß $\tau_1 - \tau_2$ gleich 1, 0 oder -1 sein kann. Für H_β ist

$$\tau'_1 + \tau'_2 + \tau'_3 = n' = 4,$$

so daß $\tau'_1 + \tau'_2$ gleich 0, 1, 2 oder 3 und $\tau'_1 - \tau'_2$ gleich 3, 2, 1 oder 0 sein kann. Ähnlich ist für H_γ , $n' = 5$, so daß $\tau'_1 - \tau'_2$ gleich 4, 3, 2, 1 oder 0 sein kann.

Für H_β sind die für Z vorausgesagten Werte gleich 14, 12, 10, ... 2, 0. Alle diese Linien, mit Ausnahme von $Z = 14$, sind beobachtet wie folgt:

$Z =$	12	10	8	6	4	2	0
$\Delta\lambda$ berechnet	19,4	16,1	12,9	9,7	6,5	3,2	0
$\Delta\lambda$ beobachtet (p)	19,4	16,3	13,2	10,0	6,7	3,3	0
$\Delta\lambda$ beobachtet (s)	19,3	16,4	13,2	9,7	6,6	3,4	0

Hier bezieht sich (p) auf Licht, das so polarisiert ist, daß der elektrische Vektor parallel zu den Kraftlinien des äußeren elektrischen Feldes ist, während sich (s) auf senkrecht hierzu polarisiertes Licht bezieht.

¹⁾ l. c. S. 512.

Für H_γ werden folgende Werte für Z vorausgesagt, wobei sämtliche Linien beobachtet sind:

$Z =$	22	20	18	17	15	13	12
$\Delta\lambda$ berechnet	29,3	26,6	23,9	22,7	20,0	17,3	16,0
$\Delta\lambda$ beobachtet (p)	29,4	—	23,9	—	19,9	—	15,9
$\Delta\lambda$ beobachtet (s)	—	26,3	—	22,8	—	17,3	—

$Z =$	10	8	7	5	3	2	0
$\Delta\lambda$ berechnet	13,3	10,6	9,3	6,7	4,0	2,7	0
$\Delta\lambda$ beobachtet (p)	—	10,6	—	6,6	—	2,6	—
$\Delta\lambda$ beobachtet (s)	13,3	—	9,7	—	3,9	—	0

Andere Anwendungen der Quantendynamik.

556. Auf den vorhergehenden Seiten haben wir in gedrängter Kürze dasjenige wiedergegeben, was wahrscheinlich die glänzendsten Triumphe der Quantenmechanik bildet; die ursprüngliche Bohrsche Theorie des Spektrums des einelektronigen Atoms, Sommerfelds Erweiterung auf die Feinstruktur der Spektrallinien und Epsteins Untersuchung über den Starkeffekt. Es wird gut sein, ausdrücklich festzustellen, was der Leser wahrscheinlich schon gemutmaßt haben wird, daß der Mangel an Raum uns davon abgehalten hat, den betreffenden Untersuchungen auch nur annähernd voll gerecht zu werden. Viele interessante Punkte, manche davon von besonderer Wichtigkeit, mußten notwendigerweise weggelassen werden. Um sich eingehend über die Probleme zu informieren, sollte der Leser auf die Originalarbeiten zurückgehen.

Außer den Untersuchungen, die wir in Kürze zusammengefaßt haben, gibt es noch andere, die wir nicht einmal berühren konnten. In erster Linie mögen unter diesen die Untersuchungen über den Zeemaneffekt von Sommerfeld¹⁾, Debye²⁾ und Bohr³⁾

¹⁾ Phys. Zeitschr. 17, 491 (1916) und Atombau und Spektrallinien (2. Aufl., 1921), S. 416.

²⁾ Phys. Zeitschr. 17, 507 (1916) oder Göttinger Nachrichten 1916.

³⁾ „On the Quantum Theory of Line-Spectra“, Dan. Akad., Ser. 8, 4 (1), 79 (1918).

erwähnt werden. In diesem Zusammenhang erwähnen wir auch Arbeiten von Kramers¹⁾ und Burgers²⁾. Epstein³⁾ hat seine Untersuchung über den Starkeffekt auf eine Diskussion der Fowlerschen Heliumserie ausgedehnt, und Sommerfeld hat in einer Fortsetzung der Arbeit, auf die wir uns so weitgehend berufen haben, eine Theorie des Röntgenspektrums aufgestellt, die sich in vortrefflicher Übereinstimmung mit der Beobachtung erweist⁴⁾.

557. Obschon die Quantendynamik in diesen Anwendungen triumphale Erfolge aufzuweisen hat, müssen wir doch sagen, daß sie, als System der Dynamik betrachtet, sich noch in einem unbefriedigenden Zustand befindet. Man ist nur berechtigt, sie auf ein außerordentlich kleines Gebiet dynamischer Erscheinungen anzuwenden, und selbst hier erfolgte der Fortschritt eher durch Vermutungen als durch Nutzbarmachung irgendwelcher wohl-begründeter Prinzipien. Die Gesetze, die man entdeckt hat, sind zweifellos Spezialfälle weit allgemeinerer Gesetze, bisher haben jedoch Versuche, diese Gesetze durch Verallgemeinerung dessen, was man bisher weiß, zu entdecken, bloß geringen Erfolg gehabt.

Infolgedessen sind alle Versuche besonders wertvoll, die darauf hinzielen, die derzeit bekannten Quantengesetze auf ein vollständiges oder wenigstens teilweise vollständiges System der Mechanik zu erweitern. Eine Möglichkeit, dies in Angriff zu nehmen, besteht darin, die genaue Beziehung dessen, was wir von der Quantendynamik wissen, zu der alten klassischen Dynamik zu untersuchen. Die Arbeit von Bohr auf diesem Arbeitsfelde ist von großer Bedeutung⁵⁾. Einen anderen Angriffspunkt bietet der Versuch, die Sommerfeldsche Phasenintegral-Gleichung

$$\int p dq = \tau h$$

¹⁾ Dan. Akad., Ser. 8, 3 (3) 287 (1919).

²⁾ „Het Atoommodel van Rutherford-Bohr“, Diss. Haarlem 1918.

³⁾ Ann d. Phys. 58, 553 (1919).

⁴⁾ Ann. d. Phys. 51, 125 (1916), siehe auch Atombau und Spektrallinien (2. Aufl., 1921), S. 115 und 354.

⁵⁾ „On the Quantum Theory of Line-Spektra“, Teil I und II. Teil III und IV, die sich besonders mit dem erwähnten Problem beschäftigen werden, sind bisher noch nicht veröffentlicht.

so zu verallgemeinern, daß man sie auf jedes dynamische System anwenden kann. Die Hauptschwierigkeit besteht darin, eine Verallgemeinerung zu finden, die für alle Koordinaten invariant ist, durch die die Bewegung des Systems beschrieben werden kann. Bemerkenswerte Auseinandersetzungen über diese Frage findet man in den Arbeiten von Sommerfeld, Ehrenfest und Burgers, auf die wir bereits verwiesen haben. Ferner erwähnen wir noch eine wertvolle Arbeit von Planck¹⁾. Man kann jedoch nicht sagen, daß man bis jetzt einen großen Erfolg erzielt hätte in dem Problem, die Quantendynamik in die ihr angemessene Beziehung zur allgemeinen statistischen Mechanik zu bringen.

Fragen von fundamentaler Wichtigkeit für den Fortschritt der Physik bleiben noch unberührt, aus dem Grunde, weil die Werkzeuge zu ihrer Bearbeitung bisher noch nicht hergestellt worden sind. Unter anderen solchen Fragen erwähnen wir die Dynamik der Wechselwirkung zwischen Strahlung und Elektronen und die Dynamik der scheinbaren plötzlichen Elektronensprünge, von denen, wie wir glauben, die Spektrallinien Zeugnis geben. Das Arbeitsfeld, das unerforscht zurückbleibt, ist unvergleichlich größer und wichtiger als das, welches bisher bezwungen wurde.

Anhang A.

Integrale mit Exponentialfunktionen.

Eine Type von Integralen, die sehr oft in den für die kinetische Theorie benötigten mathematischen Entwicklungen vorkommen, ist

$$(I) \quad \int u^n e^{-\lambda u^2} du,$$

worin n eine ganze Zahl ist. Dieses kann in geschlossener Form ausgewertet werden, wenn n ungerade ist, und kann durch das Integral

$$(II) \quad \int_0^u e^{-\lambda u^2} du$$

¹⁾ Ann. d. Phys. 50, 385 (1916).

ausgedrückt werden, wenn n gerade ist. In jedem Falle läßt sich die Reduktion sehr rasch durchführen durch sukzessive partielle Integration nach u^2 . Tabellen für die Auswertung des Integrals (II) findet man im Anhang B.

Wenn, wie es gewöhnlich der Fall ist, die Grenzen der Integration $u = 0$ und $u = \infty$ sind, dann läßt sich das Resultat der Integration durch die Formeln

$$\int_0^{\infty} u^{2\kappa} e^{-\lambda u^2} du = \frac{1 \cdot 3 \dots (2\kappa - 1)}{2^{\kappa+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda^{2\kappa+1}}},$$

$$\int_0^{\infty} u^{2\kappa+1} e^{-\lambda u^2} du = \frac{\kappa!}{2 \lambda^{\kappa+1}}$$

ausdrücken.

Die folgenden Spezialfälle der allgemeinen Formeln kommen so häufig vor, daß es nützlich sein dürfte, die Resultate einzeln anzugeben.

$$\int_0^{\infty} e^{-hm u^2} du = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{hm}}, \quad \int_0^{\infty} e^{-hm u^2} u du = \frac{2hm}{1},$$

$$\int_0^{\infty} e^{-hm u^2} u^2 du = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{h^3 m^3}}, \quad \int_0^{\infty} e^{-hm u^2} u^3 du = \frac{1}{2 h^2 m^2},$$

$$\int_0^{\infty} e^{-hm u^2} u^4 du = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{h^5 m^5}}, \quad \int_0^{\infty} e^{-hm u^2} u^5 du = \frac{1}{h^3 m^3},$$

$$\int_0^{\infty} e^{-hm u^2} u^6 du = \frac{15}{16} \sqrt{\frac{\pi}{h^7 m^7}}, \quad \int_0^{\infty} e^{-hm u^2} u^7 du = \frac{3}{h^4 m^4}.$$

Jedes Integral kann man durch Differentiation des unmittelbar darüberstehenden nach hm erhalten. Auf diese Weise kann man das System unbeschränkt weit ausdehnen.

Anhang B.

Die folgende Tabelle wird sich für verschiedene mit der kinetischen Theorie in Verbindung stehende numerische Berechnungen als nützlich erweisen. Die Werte von $\psi(x)$ sind einer Tabelle von Tait in der bereits erwähnten Arbeit (S. 324) entnommen.

x	x^2	e^{-x^2}	$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx$	$\psi(x)$ Definiert durch Gleichung (712) S. 324
0,1	0,01	0,999 05	0,112 46	0,200 66
0,2	0,04	0,960 80	0,222 70	0,405 31
0,3	0,09	0,913 93	0,328 63	0,617 84
0,4	0,16	0,852 14	0,428 39	0,842 00
0,5	0,25	0,778 80	0,520 50	1,081 32
0,6	0,36	0,697 68	0,603 86	1,339 07
0,7	0,49	0,612 63	0,677 80	1,618 19
0,8	0,64	0,527 29	0,742 10	1,921 32
0,9	0,81	0,444 86	0,796 91	2,250 72
1,0	1,00	0,367 88	0,842 70	2,608 35
1,1	1,21	0,298 20	0,880 21	2,995 82
1,2	1,44	0,236 93	0,910 31	3,414 48
1,3	1,69	0,184 52	0,934 01	3,865 38
1,4	1,96	0,140 86	0,952 29	4,349 39
1,5	2,25	0,105 40	0,966 11	4,867 13
1,6	2,56	0,077 30	0,976 35	5,419 11
1,7	2,89	0,055 58	0,983 79	6,005 70
1,8	3,24	0,039 16	0,989 09	6,627 15
1,9	3,61	0,027 05	0,992 79	7,283 66
2,0	4,00	0,018 32	0,995 32	7,975 36
2,1	4,41	0,012 15	0,997 02	8,702 34
2,2	4,84	0,007 91	0,998 14	9,464 67
2,3	5,29	0,005 04	0,998 86	10,262 36
2,4	5,76	0,003 15	0,999 31	11,095 47
2,5	6,25	0,001 97	0,999 59	11,964 02
2,6	6,76	0,001 16	0,999 76	12,867 98
2,7	7,29	0,000 68	0,999 87	13,807 34
2,8	7,84	0,000 39	0,999 92	14,782 25
2,9	8,41	0,000 22	0,999 96	15,792 55
3,0	9,00	0,000 12	0,999 98	16,838 30

Zusätze und Anmerkungen

von

Reinhold Fürth.

1. (Zu Seite 1, Mitte.) Nach den Ergebnissen von Aston, Dempster, Harkins, Mullikan, Hevesy, Lorenz u. a. sind die meisten Elemente, von denen man bis dahin angenommen hat, daß sie aus lauter genau gleichen Atomen bestehen, in Wirklichkeit Gemische von Isotopen, d. h. Stoffen, die an der gleichen Stelle des periodischen Systems der Elemente stehen, aber verschiedenes Atomgewicht haben. Ihre Atome haben die gleiche Kernladung, nicht aber die gleiche Kernmasse. Näheres entnimmt man aus F. W. Aston: *Isotopes*, London 1922; eine Tabelle der bisher bekannten Isotopengemische: Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Bd. 1, S. 20 oder Roth-Scheel: *Konstanten der Atomphysik*, 5.

2. (Zu Seite 2, oben.) Näheres über die Theorie der Brownschen Bewegung und ihre experimentelle Bestätigung findet man in: Perrin-Lottermoser, *Die Atome*; Svedberg, *Die Existenz der Moleküle*; De Haas-Lorentz, *Die Brownsche Bewegung* (*Die Wissenschaft*, Bd. 52); A. Einstein, *Theorie der Brownschen Bewegung* (Herausgegeben von R. Fürth, *Ostwalds Klassiker* Nr. 199); M. v. Smoluchowski, *Abhandlungen über Brownsche Bewegung* (Herausgegeben von R. Fürth, *Ostwalds Klassiker* Nr. 207); R. Fürth, *Forschungsbericht über neuere Arbeiten über Brownsche Bewegung*. *Jahrb. f. Rad. u. Elektr.* **16**, 319, 1920.

3. (Zu Seite 5, 6.) Die Atomstrahlen sind noch vor Dunoyer 1894 von W. A. Anthony beobachtet worden. Sie bilden in neuester Zeit ein außerordentlich wichtiges Hilfsmittel für die Molekül- und Atomforschung. O. Stern hat mit ihrer Hilfe die thermische Molekulargeschwindigkeit und ihr Verteilungsgesetz und M. Born die freie Weglänge von Atomen erstmalig direkt

bestimmen können. O. Stern und W. Gerlach haben mit Hilfe der Atomstrahlen direkte Bestimmungen der magnetischen Momente von Atomen durchgeführt und sie in bester Übereinstimmung mit den Voraussagen der Quantentheorie von Bohr und Sommerfeld gefunden. Näheres findet man in den Berichten von W. Gerlach in den Erg. d. exakten Naturwissensch. 2, 124, 1923 und 3, 182, 1924.

4. (Zu Seite 6, Mitte.) Die Theorie des festen Aggregatzustandes, wenigstens soweit es die kristallisierten Körper betrifft, hat ihre feste Basis erhalten, seit es mit Hilfe der Röntgenstrahlen möglich geworden ist, die Gitterstruktur der atomaren Anordnung in den Kristallen mit Hilfe der Methoden von Laue, Bragg, Debye und Scherrer u. a. festzustellen. Vgl. z. B. P. Ewald: Kristalle und Röntgenstrahlen. Die Statik und Dynamik der Kristallgitter bildet demnach den Inhalt der Theorie des festen Zustandes; sie ist von Born und einer Anzahl von Mitarbeitern begründet und ausgebaut worden. Eine einheitliche Darstellung des gegenwärtigen Standes dieser Wissenschaft entnimmt man dem Buche von M. Born: Atomtheorie des festen Zustandes (Fortschr. d. Math. Wissensch. Bd. 4).

5. (Zu Seite 11, 12.) Die Zahl der Moleküle im Grammmolekül wird in der deutschen Literatur mit Recht meist als Loschmidtsche und nicht als Avogadrosche Zahl bezeichnet, weil Loschmidt zum erstenmal durch eine gastheoretische Betrachtung eine Abschätzung dieser Zahl ermöglicht hat (vgl. Anm. 48). Der Seite 12 angegebene Wert dürfte auf etwa zwei Promille richtig sein. Aus der Strahlung des schwarzen Körpers erhielten ferner Warburg 1915 und Gerlach 1920: $60 \pm 1 \cdot 10^{22}$. Aus der Brownschen Bewegung erhält die genauesten Werte nach zwei verschiedenen Methoden Westgren 1915, nämlich $6,04 \cdot 10^{23}$ und $6,05 \cdot 10^{23}$. Außer den angeführten Möglichkeiten läßt sich die Loschmidtsche Zahl noch unter anderem bestimmen aus der kinetischen Gastheorie, aus dem Zerstreungs- bzw. Extinktionskoeffizienten von Strahlung und aus radioaktiven Messungen. Eine Tabelle der neueren Messungsergebnisse findet man in Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Bd. 2, S. 797, und Roth-Scheel, S. 18. Vgl. ferner die demnächst erscheinende, im Vorwort erwähnte Monographie des Herausgebers.

6. (Zu Seite 15, unten.) Der Wert des mechanischen Wärmeäquivalents nach den Festsetzungen des Ausschusses für Einheiten und Formelgrößen (AEF) beträgt für die $15^{\circ}\text{cal}:4,186 \cdot 10^7$ erg. Der Unterschied gegenüber dem Werte, der im Text angegeben ist, rührt von einem kleinen Unterschied zwischen dem internationalen Joule = Watt.sec und dem 10^7 fachen des Erg her, wobei die erstere Größe elektrisch definiert ist. Nach den Messungen von Grüneisen und Giebe ist das Verhältnis der beiden Größen gleich $1,0005 \cdot 10^7$.

Was den absoluten Nullpunkt der Temperatur betrifft, so dürfte nach der Bestimmung von Henning und Heuse in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt 1921 der genaueste Wert — 273,2 betragen.

7. (Zu Seite 30 ff.) Das *H*-Theorem ist von Boltzmann aufgestellt worden (Gastheorie, Abschn. 1, § 4 bis 6). Dasselbst auch eine Diskussion über den Bereich seiner Gültigkeit.

8. (Zu Seite 48, unten.) Aus Formel (56) läßt sich die freie Weglänge bestimmen, wenn der Moleküldurchmesser σ aus anderweitigen Messungen bekannt ist (siehe § 432 des Textes). Eine direkte Bestimmung von λ ist durch folgende Überlegung möglich. Durchfliegt ein Molekül eine Strecke x , so wird es auf dieser Strecke wahrscheinlich x/λ Zusammenstöße erfahren, also auf einer Strecke dx , dx/λ Zusammenstöße. Von einem „Strahl“ von N Molekülen, die anfangs alle mit der gleichen Geschwindigkeit in der gleichen Richtung fliegen, wird also ein Bruchteil $N dx/\lambda$ auf der Strecke dx Zusammenstöße mit anderen Molekülen erleiden und daher aus seiner Richtung abgelenkt werden und den Strahl verlassen. Auf der Strecke dx vermindert sich also die Zahl der Moleküle des Strahles um $N dx/\lambda = -dN$. Integriert man diese Gleichung, so erhält man sofort $N = N_0 e^{-\frac{x}{\lambda}}$ als Absorptionsgesetz für einen Molekülstrahl in einem Gase. Durch Messung von N/N_0 für ein bestimmtes x läßt sich daraus λ direkt bestimmen. Bormann (Phys. Zeitschr. 21, 578, 1920) und Born und Bielz (Zeitschr. f. Phys. 32, 81, 1925) haben dies durchgeführt, indem sie einen Silberatomstrahl durch Wasserstoff bei verschiedenen Drucken hindurchgehen ließen und seine Absorption maßen, indem sie ihn in verschiedenen Distanzen vom

Ausgangspunkt auf Glas auffallen ließen und die Stärke des Silberbelags bestimmten. Sie erhalten sehr gute Übereinstimmung mit den Werten der Tabelle des § 432. Eine andere Möglichkeit ergibt sich, wenn man statt eines Atomstrahls einen Elektronenstrahl benutzt. Nur wird hier wegen des verschwindend kleinen Durchmessers des Elektrons die Größe σ in Formel (56) nur halb so groß und daher die freie Weglänge viermal so groß. Die Absorption eines Elektronenstrahls läßt sich experimentell auf elektrischem Wege ohne große Schwierigkeit messen. Solche Messungen sind von Lenard und seinen Mitarbeitern, von Franck und Hertz mit Erfolg angestellt und namentlich von Ramsauer mit besonderer Präzision ausgebaut worden. Das Ergebnis der Versuche ist das, daß für große Elektronengeschwindigkeiten der „wirksame Querschnitt“ der Gasmoleküle, der der freien Weglänge umgekehrt proportional ist, sehr viel kleiner ist als der gastheoretische, weil das schnelle und kleine Elektron das locker gebaute Atom einfach durchdringt, daß für mittlere Elektronengeschwindigkeiten Übereinstimmung mit den Werten aus der Gastheorie erzielt wird und daß schließlich für sehr kleine Geschwindigkeiten, besonders bei Edelgasen, der wirksame Querschnitt wieder auffallend abnimmt; letztere Tatsache ist theoretisch noch wenig geklärt. Vgl. den Artikel von R. Minkowski und H. Sponer in den „Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften“ 3, 67.

9. (Zu Seite 49, unten.) Der Einwand, daß das H -Theorem gegen die von den Bewegungsgleichungen der Mechanik geforderte Reversibilität aller mechanischen Vorgänge verstoße, ist zuerst von Loschmidt erhoben worden (Loschmidtscher Umkehr- einwand). Ein weiterer Einwand ist von Zermelo auf Grund des sogenannten Poincaréschen Wiederkehrsatzes erhoben worden, der sich wiederum auf den Liouvilleschen Satz der statistischen Mechanik stützt (§ 85). Nach diesem Satze muß ein mechanisches System nach endlichen Zeiten immer wieder in beliebig vorgeschriebene Nähe der Ausgangskonfiguration zurückkehren, was ebenfalls mit dem H -Theorem im Widerspruch zu sein scheint.

10. (Zu Seite 64, Mitte.) Die Formel für δ^2 , die „mittlere relative räumliche Dichteschwankung“ in einem Gase, ist zum erstenmal von Smoluchowski, Boltzmannfestschrift, S. 626 (1904) aufgestellt worden. Sie hat jedoch einen weit allgemeineren

statistischen Charakter. Wendet man sie auf kolloide Lösungen an, so kann man sie direkt verifizieren bzw. aus den beobachteten Abweichungen von ihr auf die Ungültigkeit der gemachten Voraussetzungen schließen, daß nämlich die Bewegung der einzelnen „Moleküle“ voneinander unabhängig ist. Die durch die Dichteschwankungen in einem Gase indirekt hervorgerufenen Schwankungen des Brechungsquotienten von Punkt zu Punkt bewirken eine Lichtzerstreuung, aus der man unter anderem auch die Loschmidtsche Zahl bestimmen kann. Näheres über diese und verwandte Fragen findet man in R. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik, Sammlung Vieweg Nr. 48.

11. (Zu Seite 104, Mitte.) Der Satz (177) ist zum erstenmal von Boltzmann aufgestellt worden. An seiner Fundierung haben sich zahlreiche Forscher, u. a. Planck, Einstein, Herzfeld, P. Hertz beteiligt. Er läßt zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten zu und ist besonders in der Theorie der Wärmestrahlung von Planck im Zusammenhang mit den Anfängen der Quantentheorie mit großem Erfolg angewendet worden.

12. (Zu Seite 113, Mitte.) Der Satz (210) über die Verteilung der allgemeinen Koordinaten im Phasenraum, der eine Verallgemeinerung des Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes darstellt, wurde von Boltzmann zum erstenmal ausgesprochen (Ges. Werke I, 287 bis 295). Eine Gesamtheit von Systemen, die einem Verteilungsgesetz von der Gestalt (210) gehorcht, nennt man nach Gibbs eine „kanonische Gesamtheit“. Sie erfüllen im Phasenraum ein Gebiet, das durch die Bedingung $\varepsilon < E$ beschränkt ist, d. h. also das Innere des von der Fläche $E = \text{const}$ begrenzten Gebietes. Dieses Gebiet kann man sich durch die Schar der Flächen $\varepsilon = \text{const}$ in unendlich dünne „Energieschalen“ zerlegt denken. Betrachtet man eine Gesamtheit von Systemen, die durch irgend einen Umstand auf eine bestimmte solche Energieschale beschränkt sind, so erhält man eine von Gibbs so genannte „mikrokanonische Gesamtheit“. Die Moleküle eines bestimmten Gasvolumens z. B., dessen Energie konstant gehalten wird, bilden eine kanonische (Raum)gesamtheit, sehr viele gleiche Exemplare des ganzen Gasvolumens eine mikrokanonische (gedachte oder virtuelle) Gesamtheit.

13. (Zu Seite 116, 117.) Das Gesetz (220) wird gewöhnlich Maxwell-Boltzmannsches Gesetz genannt, weil es eine von Boltzmann (Gasttheorie I, 21) gefundene Verallgemeinerung des Maxwellschen Gesetzes darstellt. Ein einfacher Beweis dieses Satzes stammt von G. Jäger (Fortschritte der kin. Gastheorie, Sammlung Wissenschaft Nr. 12). In der Form (222) ist es von Boltzmann als „ $e^{-h\nu}$ -Satz“ in größerer Allgemeinheit für beliebige statistische Systeme ausgesprochen worden, ein neuerer Beweis stammt von A. Einstein (Ann. d. Phys. **11**, 170, 1903). Das Theorem läßt eine Fülle von Anwendungsmöglichkeiten zu, u. a. auf die Theorie der Dielektrika von Debye und der Paramagnetika von Langevin und die Theorie der Dichteschwankungen von Smoluchowski.

14. (Zu Seite 131 bis 134.) Die Ergodenhypothese behauptet, daß eine Phasenkurve durch jeden Punkt der Energiefläche hindurchgeht. Abgesehen von den im Text hervorgehobenen Schwierigkeiten läßt sich zeigen (Rosenthal, Ann. d. Phys. **42**, 1061, 1913), daß diese Annahme mathematisch unmöglich ist. P. und T. Ehrenfest haben diese Hypothese durch die „Quasiergodenhypothese“ ersetzt, die nur behauptet, daß die Phasenkurve jedem Punkte der Energiefläche beliebig nahe kommt. Diese Annahme vermeidet die oben erwähnten Schwierigkeiten, es ist aber nicht ganz sicher, ob sich aus ihr wirklich die Vertauschbarkeit der virtuellen und der Zeitgesamtheit ebenso beweisen läßt wie in § 127 aus der Ergodenhypothese. Auch ist bisher kein Beispiel für einen quasiergodischen Mechanismus bekannt. Ein interessanter Versuch zur Ausschaltung der Ergodenhypothese aus der Statistik stammt von Mises (Phys. Zeitschr. **21**, 256, 1920). Vgl. P. und T. Ehrenfest, Math. Enzyklop. und P. Hertz, Ergebnisse der exakten Naturwissensch. **1**, 1922.

15. (Zu Seite 150 unten, 151 oben.) Über das Gesetz der Reflexion der Gasmoleküle von einer festen Oberfläche sind von verschiedenen Autoren, u. a. Cunningham, Gaede, Lenard, Langevin, Knudsen, Langmuir, Wood und Epstein Annahmen aller Art gemacht worden. Epstein hat (Phys. Rev. **23**, 710, 1924) bei systematischer Betrachtung aller Möglichkeiten untersucht, welchen Widerstand eine kleine Kugel gegen eine gleichförmige Bewegung in einem Gase dadurch erfährt, daß die

Gasmoleküle auf ihre Oberfläche auftreffen und wieder irgendwie von ihr zurückgeworfen werden. Er und Millikan (Phys. Rev. **22**, 1, 1923) vergleichen die Ergebnisse der verschiedenen Annahmen mit den Versuchen von Millikan und seinen Mitarbeitern über den Fall kleiner Öltröpfchen in Gasen und finden, daß von denjenigen Annahmen, die nicht von vornherein mit dem zweiten Hauptsatz im Widerspruch stehen, nur die folgende in Geltung sein kann: Ein kleiner Teil der Gasmoleküle (etwa 10 Proz. bei Öl und Luft) werden wie elastische Kugeln reflektiert, der Rest nach dem Gesetz von Knudsen. Die Millikanschen Resultate sind durch sehr sorgfältige Experimente von Mattauich (Zeitschr. f. Phys. **32**, 439, 1925) bestätigt worden. Knudsen und Wood haben einen Quecksilberdampfstrahl an Glas reflektieren lassen, und das Knudsensche Gesetz so direkt bestätigen können. Schließlich stehen Versuche von Knudsen über den Widerstand sehr verdünnter Gase gegen Torsionsschwingungen von Glaskugeln und über die Ausströmung stark verdünnter Gase aus engen Röhren in bester Übereinstimmung mit dem obigen Resultat von Millikan. Knudsen, Wood, Langmuir und andere fassen den Vorgang der „diffusen Reflexion“ als Kondensation und Wiederverdampfung der Gasmoleküle auf. Diese Fragen hängen eng zusammen mit dem von Smoluchowski entdeckten Temperatursprung an der Grenze fester Körper-Gas, mit dem Knudsenschen „Akkommodationskoeffizienten“ mit der Theorie des Radiometers (vgl. Arbeiten von Rubinowicz, Laski, E. Einstein, Hettner, Epstein u. a.) besonders im Hinblick auf die Deutung der von Ehrenhaft entdeckten „Photophorese“. Der ganze Komplex der hierher gehörigen Erscheinungen wird demnächst in einer Monographie des Herausgebers (siehe Vorwort) behandelt werden.

16. (Zu Seite 152, unten.) Die dem Boyle-Charlesschen Gesetz entsprechende Formel für den osmotischen Druck verdünnter Lösungen ist von van 't Hoff aufgestellt worden. Sie ist von Planck (Thermodynamik) thermodynamisch und von G. Jäger (Fortschritte der kin. Gastheorie, Wissenschaft Nr. 12) kinetisch begründet worden. Sie gilt auch, wie Perrin, Westgren u. a. gezeigt haben, bei kolloiden Lösungen, wo man den Mechanismus direkt mit dem Mikroskop verfolgen kann. Abweichungen treten erst bei stärkeren Konzentrationen auf. Vgl. die zusammenfassende

Darstellung von R. Fürth: Schwankungserscheinungen in der Physik, Sammlung Vieweg 48.

17. (Zu Seite 153, oben.) Die Vorstellung des Elektronengases spielt eine große Rolle bei der Deutung der Erscheinungen der Glühemission und der darauf beruhenden Glühkathodenröhre. Vgl. hierzu die Artikel von Riecke und von v. Laue in Bd. 6 des Handbuches der Radiologie, herausgegeben von Marx.

18. (Zu Seite 153.) Eine direkte experimentelle Bestätigung des Maxwell'schen Verteilungsgesetzes und eine direkte Messung der mittleren Molekulargeschwindigkeit ist O. Stern gelungen (Zeitschr. f. Phys. 2, 49, 1920; 3, 417, 1920). Er läßt von der Achse eines zylindrischen Gefäßes aus einem Spalt einen Silberatomstrahl gegen die Wand laufen, der sich dort an einer bestimmten Stelle als feine Linie niederschlägt. Wird nun das ganze System in rasche Rotation gebracht, so verschiebt sich die Niederschlagsstelle entsprechend der Zeitdifferenz zwischen Austritt und Kondensation der Silberatome um ein bestimmtes Stück, aus dem sich die Molekulargeschwindigkeit leicht bestimmen läßt. Die erhaltenen Werte stimmen mit den aus Formel (313) folgenden überein, wenn man für T die Temperatur des verdampfenden Silbers einsetzt. Gleichzeitig wird der vorher scharfe Strich des niedergeschlagenen Silbers breit und verwaschen, woraus folgt, daß nicht alle Silberatome die gleiche Geschwindigkeit haben. Die beobachtete Dispersion steht in gutem Einklang mit dem Maxwell'schen Gesetz.

19. (Zu Seite 154.) Die von Jeans mit R bezeichnete Größe wird in der Literatur sonst meist mit k bezeichnet und heißt Boltzmann'sche Konstante. Ihr Wert beträgt unter Zugrundelegung der neuesten Werte für das mechanische Wärmeäquivalent $1,371 \cdot 10^{-16}$, also etwas kleiner als im Texte. Mit R wird in der Literatur meist die „universelle Gaskonstante bezogen auf ein Grammolekül“ bezeichnet, die aus k durch Multiplikation mit N hervorgeht. Ihr Wert ist $8,313 \cdot 10^7$ erg. Die Werte von c in der letzten Spalte der Tabelle sind infolgedessen in der letzten Stelle meist etwas zu klein, eine genauere und ausführlichere Tabelle findet man in Landolt-Börnstein, 3. Aufl., Tab. 38, oder Roth-Scheel, Tab. 10.

20. (Zu Seite 156 ff.) Das Gesetz, wonach unter sonst gleichen Umständen die Ausströmungsgeschwindigkeiten von Gasen aus engen Öffnungen den Gasdichten umgekehrt proportional sind, führt den Namen Bunsensches Ausströmungsgesetz, da Bunsen es zum erstenmal verwendete, um mit dem auf diesem Prinzip beruhenden einfachen Apparat, der noch heute allgemein angewendet wird, Gasdichten, und also nach dem Gesetz von Avogadro Molekulargewichte von Gasen zu bestimmen. Das Gesetz läßt sich in dieser Form wenigstens annähernd auch durch eine hydrodynamische Betrachtung ableiten.

21. (Zu Seite 158 f.) Eine ganz analoge Erscheinung tritt auf, wenn man zwei Gefäße mit verschiedenen Temperaturen durch eine Röhre miteinander verbindet, deren lichte Weite klein gegenüber der freien Weglänge der Gasmoleküle ist. Eine einfache Betrachtung lehrt, daß nur dann die in beiden Richtungen in der Röhre fliegenden Moleküle das Gleichgewicht in den Gefäßen nicht stören, wenn die Beziehung (320) gilt. Die Erscheinung ist theoretisch und experimentell von Knudsen (Ann. d. Phys. **31**, 205, 1910; **31**, 633, 1910) untersucht und als „thermische Molekularströmung“ bezeichnet worden. Theoretische Mängel wurden von Smoluchowski (Ann. d. Phys. **33**, 1559, 1910) richtiggestellt.

22. (Zu Seite 161.) Der erwähnte Joule-Thomsonseffekt wird heute nach den Verfahren von Dewar, Linde u. a. allgemein zur Verflüssigung der Gase verwendet, indem man sie aus einer Öffnung aus einem Gefäß mit hohem Druck in ein solches mit niederem Druck auströmen und sich dadurch abkühlen läßt. Der Effekt ändert sich mit der Temperatur, bei Wasserstoff ändert er auch sein Vorzeichen, indem er oberhalb einer Temperatur von etwa -80°C der „Inversionstemperatur“ positiv und unterhalb dieser Temperatur negativ ist. Eine Tabelle über den Joule-Thomsonseffekt bei verschiedenen Gasen, Drucken und Temperaturen findet man in Landoldt-Börnstein, 5. Aufl., Tab. 238.

23. (Zu Seite 173, § 171.) Aus der modernen Atomtheorie wissen wir, daß die Atome und Moleküle elektrische Gebilde sind, die sich aus einzelnen Ladungen aufbauen. In erster Näherung kann man ein ungeladenes Molekül je nach seiner

Bauart in bezug auf sein Feld in nicht zu kleiner Entfernung stets als elektrischen Dipol, Quadrupol oder höheren Pol auffassen. Zwischen Dipol- und Quadrupolmolekülen kann man nach der Debyeschen Theorie der Dielektrika aus der Temperaturabhängigkeit ihrer Dielektrizitätskonstanten entscheiden (vgl. z. B. den Artikel von Debye: Molekulartheorie der elektrischen Polarisierung im Handbuch der Radiologie von Marx, Bd. 6). Dipolgase sind unter anderen: Kohlendioxyd, Kohlenmonoxyd, Ammoniak, Schwefeldioxyd usw., Quadrupolgase: Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff usw., Gase mit höheren Polen die Edelgase. Betrachtet man die Anordnung der Ladungen im Atom oder Molekül in erster Näherung als starr, so kann man leicht sehen, daß zwei solche Moleküle in ihrem gegenseitigen Kraftfeld sich im Mittel so orientieren werden, daß sie aufeinander in genügend großer Entfernung Anziehungskräfte ausüben müssen. Auf Grund dieser Vorstellung berechnete Keesom in den im Text zitierten Arbeiten die zweiten Virialkoeffizienten für Dipol- und Quadrupolgase und später (Proc. Amsterdam **21**, 593, 1919) die dritten Virialkoeffizienten für Quadrupolgase. Debye setzte (Phys. Zeitschr. **21**, 178, 1920) den Umstand in Rechnung, daß die Ladungen im Molekül nicht starr sind und daß sich daher Moleküle ohne feste Dipole in ihrem gegenseitigen Felde zu Dipolen induzieren müssen, deren Moment von der Entfernung der Moleküle abhängt. Man sieht leicht, daß auch diese „induzierten Dipole“ sich als Anziehungskräfte zwischen den Molekülen in genügender Entfernung äußern müssen. Zieht man nur die induzierten Dipole in Rechnung, so erhält man nach Debye als Grenzesetz für hohe Temperaturen genau die van der Waalssche Gleichung. Dies kann man für einatomige Gase tun, wie Debye und Zwicky gezeigt haben. Bei zweiatomigen Quadrupolgasen muß man beide Umstände in Rechnung ziehen, was von Keesom (Proc. Amsterdam **24**, 162, 1922) durchgeführt und dazu benutzt wurde, die molekularen Quadrupolmomente einiger Gase zu berechnen. Eine einheitliche Zusammenfassung dieser Fragen erfolgt demnächst in einer Monographie des Herausgebers (siehe Vorwort).

24. (Zu den Tabellen auf Seite 176 und 178.) Eine Tabelle der neuesten Bestimmungen von κ_p und κ_v von Henning und Heuse (1921) sowie Tabellen über die Druckabhängigkeit dieser

Größen bei höheren Drucken für verschiedene Gase findet man in Landoldt-Börnstein, 5. Aufl., Tab. 36.

25. (Zu Seite 186.) Smoluchowski hat (Ann. d. Phys. 25, 205, 1908) gezeigt, daß nach den Prinzipien der kinetischen Theorie bei jeder Temperatur prinzipiell alle Zustände (d. h. Wertepaare p, v) möglich sind, die jedoch nicht alle die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzen. Konstruiert man sich zu einer bestimmten Temperatur über der p, v -Ebene die „Zustandsfläche“, indem man als dritte Koordinate senkrecht hierzu die Zustandswahrscheinlichkeit aufträgt, so zeigt sich, daß diese Fläche überall sehr nahe an der p, v -Ebene verläuft und sich nur in unmittelbarer Nähe der Isothermen sehr steil erhebt. Dies gilt jedoch nur für das Gebiet außerhalb der punktierten Kurve in Fig. 8. Diejenigen Teile der theoretischen Isothermen, die sich im Innern dieses Gebietes befinden, stellen im Gegensatz hierzu Minima der Zustandswahrscheinlichkeit dar. Daher kommt es, daß der Übergang aus dem flüssigen in den Gaszustand und umgekehrt nicht auf den theoretischen Isothermen erfolgen kann, weil das System sonst durch sehr unwahrscheinliche Zustände hindurchgehen müßte. Überhitzte Flüssigkeit und unterkühlter Dampf sind zwar mögliche, aber weniger wahrscheinliche Zustände als andere. Die Berechnung des wahrscheinlichsten Überganges zwischen den beiden Zuständen führt gerade auf das Verdampfungsgesetz von Maxwell und Clausius.

26. (Zu Seite 187.) Neuere Bestimmungen der kritischen Temperatur von CO_2 ergaben: Dorsmann (1908) $31,10^\circ$, Cardoso und Bell (1912) $31,0^\circ$.

27. (Zu Seite 189, Mitte.) Die aus den kritischen Daten berechneten Werte von a und b , die in der Tabelle angegeben sind, sind — offenbar infolge irgend eines Versehens — durchweg zu hoch. Die richtigen Werte, sowie die für eine große Zahl anderer Substanzen findet man in Landoldt-Börnstein, 5. Aufl., Tab. 73. Aus den so berechneten b lassen sich ebenfalls Werte für den Molekülradius ableiten. Vgl. z. B. eine Zusammenstellung bei K. F. Herzfeld, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 19, 259 ff.

28. (Zu Seite 208, unten.) Weitere Werte der Größe K siehe Landoldt-Börnstein, 5. Aufl., Tab. 76. K. Meyer hat gefunden,

daß sich die meisten Substanzen durch eine fünfkonstantige Formel darstellen und daß sie sich in bezug auf das Gesetz der korrespondierenden Zustände in drei Gruppen teilen lassen; in der ersten Gruppe ist K zwischen 3 und 3,5, in der zweiten zwischen 3,5 und 3,95, in der dritten größer als 4,0. Methylalkohol, Essigsäure und Wasser lassen sich nicht einordnen.

29. (Zu Seite 209, oben.) Weitere Werte von v_c sind in Tabelle 73 in Landoldt-Börnstein enthalten. Das „Gesetz des geraden Durchmessers“ von Mathias und Cailletet ist eine überraschend gut bestätigte empirische Regel, nach der das arithmetische Mittel aus Dampf- und Flüssigkeitsdichte eine lineare Funktion der absoluten Temperatur ist. Aus Beobachtungen dieser Größen oberhalb des kritischen Punktes kann man so durch Extrapolation leicht v_c ermitteln.

30. (Zu Seite 220.) Formel (431) ist, wie man unmittelbar sieht, ebenfalls ein Spezialfall des allgemeinen e^{-hx} -Satzes von Boltzmann (vgl. Anm. 12).

31. (Zu dem Abschnitt „Scheinbare Nichtumkehrbarkeit“, Seite 230 ff.) Der zweite Hauptsatz in seiner klassischen Form sagt aus, daß in einem abgeschlossenen System die Werte der „thermodynamischen Parameter“: Druck, Temperatur, Dichte usw. sich stationären Werten nähern, von denen sie sich dann nicht mehr entfernen können. Nach der Molekulartheorie sind nun diese thermodynamischen Parameter nichts anderes als gewisse grobe, makroskopische Mittelwerte der molekularen Parameter. Der zweite Hauptsatz sagt also bloß aus, daß sich diese makroskopischen Parameter stationären Werten nähern oder daß die so definierte „grobe Entropie“ wächst. Für die Molekülparameter eines Systems verliert der zweite Hauptsatz jeglichen Sinn. Es muß nun offenbar möglich sein, den Zustand eines Systems durch solche Parameter zu beschreiben, die zwar noch immer Mittelwerte der Molekülparameter sind, aber nicht so grobe wie die oben betrachteten. Für ein so beschriebenes System müßte dann der zweite Hauptsatz nur noch angenäherte Gültigkeit haben, indem die Werte dieser „mikroskopischen Parameter“ nach genügend langer Zeit in einem abgeschlossenen System zwar nicht stationär werden, aber um einen gewissen stationären Wert unregelmäßige Schwan-

kungen ausführen, und diese Schwankungen müßten sich unter Umständen direkt beobachten lassen. Auf diesen Umstand hat zuerst M. v. Smoluchowski hingewiesen in einer Reihe von Arbeiten, die mit der Brownschen Bewegung im Zusammenhang stehen. Vgl. M. v. Smoluchowski, Abhandlungen über die Brownsche Bewegung. Herausgegeben von R. Fürth, Ostwalds Klassiker Nr. 207. In der Tat kann man bei Beobachtung einer kolloidalen Lösung im Ultramikroskop, wenn man ein genügend kleines Volumen ins Auge faßt, leicht spontane Dichteschwankungen beobachten, und ebenso wäre es leicht möglich, die im Text behandelte Entmischung eines Gemisches zweier gelöster Substanzen unter den Augen sich vollziehen zu sehen. Das kommt daher, weil die hier beobachteten Mikrozustände nur mehr verhältnismäßig wenige Molekularzustände umfassen. Die „feine Entropie“ in diesen Systemen nimmt nicht mehr dauernd zu, sondern schwankt unregelmäßig um einen gewissen Wert. Man kennt heute eine große Zahl von „Schwankungserscheinungen“ und kann aus ihrer Messung wichtige Schlüsse auf die Größenordnung der ihnen zugrunde liegenden molekularen Mechanismen ziehen. Eine zusammenfassende Darstellung dieses Gebietes findet man bei R. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik, Sammlung Vieweg Nr. 48.

32. (Zu Seite 242, Tabelle.) Die angegebenen Zahlen für C_p und γ sind in der letzten Dezimalen meist ungenau. Genauere Werte für eine Anzahl anderer Substanzen entnehme man Landoldt-Börnstein, 5. Aufl., Tab. 259 und 264.

33. (Zu Seite 246, § 253.) Siehe Anm. 29.

34. (Zu Seite 259, § 264.) Der Einfluß molekularer Schwarmbildung auf die Zustandsgleichung, besonders in der Nähe des kritischen Punktes, ist von Ornstein und Zernicke (Proc. Amsterdam **19**, 1312, 1916) quantitativ in Rechnung gezogen worden. Sie finden aus dem Virialsatz die Form der Zustandsgleichung, die sich von der van der Waalsschen um ein Glied unterscheidet, das besonders in der Nähe des kritischen Punktes große Werte annehmen kann. Auf diese Schwarmbildung läßt sich auch die Erscheinung der „kritischen Opaleszenz“ zurückführen, da die Entstehung und Auflösung der Molekülschwärme im kritischen Punkte besonders lebhaft erfolgt und dadurch zu einer starken

räumlichen Schwankung des Brechungsquotienten und daher zu einer starken Lichtzerstreuung Anlaß gibt (vgl. Anm. 9). Theorien der Erscheinung sind von Smoluchowski, Keesom, Einstein, Ornstein, Zernicke u. a. gegeben worden (vgl. R. Fürth, Schwankungserscheinungen in der Physik).

35. (Zu Seite 260.) Weitere Beispiele entnimmt man Landoldt-Börnstein, 5. Aufl., Tab. 259.

36. (Zu Seite 264 ff.) Wie man sieht, bildet die Boltzmannsche Transportgleichung das Fundament, auf dem eine exakte Theorie der Gase im nichtstationären Zustand aufzubauen ist. Hilbert hat erkannt, daß sich die Lösung der Boltzmannschen Gleichung mit Hilfe der Theorie der linearen Integralgleichungen ganz einwandfrei durchführen läßt. Jedoch kann man auch nach dieser Theorie nicht weiterkommen, ohne spezielle Annahmen über die Art der Wechselwirkung zwischen den Molekülen zu machen. Da aber zurzeit hierüber Genaueres nicht bekannt ist, ist die Theorie vorläufig nicht leistungsfähiger als die angenäherten im Text erläuterten Methoden. (Vgl. D. Hilbert, Theorie der Integralgleichungen, Leipzig 1912, Kap. 22.)

37. (Zu Seite 317, § 336.) Die im Text benötigte definierte Annahme über ein bestimmtes Verhalten der Moleküle beim Zusammenstoß vermeidet Sommerfeld bei seiner Behandlung der freien Weglängen (Göttinger Vorträge über die kinetische Theorie der Materie, 1914), indem er die freie Weglänge als experimentell durch ein Absorptionsgesetz für Molekülstrahlen von der Form $N = N_0 e^{-\frac{x}{\lambda}}$ definiert einführt (vgl. Anm. 8). Auf Grund dieses Gesetzes stellt er eine zur Boltzmannschen Gleichung analoge Transportgleichung auf, aus der er dann die Gleichungen für die Diffusion, Wärmeleitung und Viskosität ableiten kann. In der Entwicklung wird die Maxwell-Boltzmannsche Verteilung zugrunde gelegt, was eine gewisse Unsicherheit in den Zahlenfaktoren der Gesetze bewirkt. Diesen Mangel vermeidet die im Text behandelte Methode von Enskog.

38. (Zu Seite 331—340.) Der Einfluß der Persistenz der Geschwindigkeiten auf die Brownsche Bewegung ist von Ornstein (Proc. Amst. **21**, 96, 1918) und Fürth (Zeitschr. f. Phys. **2**, 244, 1920) in Rechnung gezogen worden. Die Persistenz bildet einen Spezial-

fall eines allgemeineren von Smoluchowski angeschnittenen Problems der Statistik, das darin besteht, daß die statistischen Gesetze sich modifizieren, wenn der Ausfall eines Einzelereignisses der Statistik nicht vollkommen „zufällig“ ist, sondern in gewissem Grade von dem Ausfall des zeitlich vorhergehenden Ereignisses abhängt (Wahrscheinlichkeitsnachwirkung). Näheres hierüber findet man in den von R. Fürth herausgegebenen darauf bezüglichen Abhandlungen von Smoluchowski (Ostwalds Klassiker Nr. 207) und in einer Arbeit von R. Fürth (Phys. Zeitschr. **21**, 582, 1920).

39. (Zu Seite 340ff.) Eine Theorie der inneren Reibung der Gase für den Grenzfall sehr großer Verdünnungen hat Knudsen (Ann. d. Phys. **28**, 75, 1909) aufgestellt und sie durch Messung der Strömungsgeschwindigkeit von sehr verdünnten Gasen in engen Röhren geprüft (Ann. d. Phys. **35**, 389, 1911). Allgemein findet man, daß für sehr kleine Drucke die Viskosität dem Drucke direkt proportional wird und daher für verschwindende Dichte gegen Null gehen muß. Vgl. G. Jäger, Fortschritte der kinetischen Gastheorie, Wissenschaft Nr. 12, S. 108; ferner die im Vorwort erwähnte demnächst erscheinende Monographie des Herausgebers.

40. (Zu Seite 356—364, § 376—383.) Weiteres Material über die Abhängigkeit der Viskosität von Gasen und Dämpfen von der Temperatur findet man in den Tabellen 54 und 55 von Landoldt-Börnstein, 5. Aufl., insbesondere Angaben über die Konstanten n und C . Tabelle 55 enthält eine Zusammenstellung der verschiedenen theoretischen und empirischen Formeln für die Abhängigkeit des ν von T . Insbesondere sieht man, daß die im Text erwähnten Beobachtungen von Kamerlingh Onnes und seinen Mitarbeitern an Wasserstoff bei tiefen Temperaturen sehr gut durch $n = 0,695$ wiedergegeben werden. Bis zu noch tieferen Temperaturen hat Günther gemessen und bei $T = 15^\circ$ abs. den Exponenten zu etwa 1,4 festgestellt, was mit einer Theorie von Nernst übereinstimmt (Berl. Ber. **118**, 1919), der für tiefste Temperaturen den Wert $n = \frac{3}{2}$ fordert.

Debye hat (Phys. Zeitschr. **21**, 178, 1920) die Sutherlandsche Formel aus seiner Theorie der elektrischen Kohäsionskräfte abgeleitet und findet, daß der so berechnete Wert für die Konstante C mit der Erfahrung gut übereinstimmt (vgl. Anm. 21).

41. (Zu Seite 365, § 385.) Tabellen über die Abhängigkeit der Viskosität vom Mischungsverhältnis zweier Gase findet man in Landoldt-Börnstein, 5. Aufl., Tabelle 56. Maxima treten auf u. a. bei Gemischen von Argon-Helium, Wasserstoff-Helium, Kohlendioxyd-Wasserstoff usw.

42. (Zu Seite 368.) So wie die Viskosität muß auch die Wärmeleitung in sehr verdünnten Gasen, wenn die freien Weglängen mit den Gefäßdimensionen vergleichbar werden, sich stark modifizieren (Anm. 39). Eine Theorie der Wärmeleitung in sehr verdünnten Gasen ist von Knudsen (Ann. d. Phys. **34**, 593, 1911) aufgestellt worden. Er findet, daß bei kleinen Drucken auch die Wärmeleitfähigkeit dem Druck proportional wird. Auf diese Tatsache gründet sich die Konstruktion des von Knudsen (Ann. d. Phys. **32**, 809, 1910) vorgeschlagenen absoluten Manometers (Hitzdrahtmanometers), das darauf beruht, daß ein dünner im Gasraum befindlicher Draht elektrisch geheizt und sein Widerstand gemessen wird. Da sich der Widerstand in bekannter Weise mit der Temperatur ändert, kann man daraus auf die Temperatur und, da die zugeführte Wärmemenge bekannt ist, auf die Wärmeleitung des umgebenden Gases und daher auf den Druck schließen. Siehe auch G. Jäger, Fortschritte der kinetischen Gastheorie, Wissenschaft Nr. 12, ferner die im Vorwort erwähnte, demnächst erscheinende Monographie des Herausgebers.

43. (Zu Seite 382, Tabelle.) Weitere Werte der Wärmeleitfähigkeit von Gasen und Dämpfen, sowie Gasgemischen und ihrer Veränderung mit der Temperatur entnimmt man Tab. 272, 273 und 274 von Landoldt-Börnstein, 5. Aufl.

44. (Zu Seite 387.) Weitere kombinierte Messungen der elektrischen und der Wärmeleitfähigkeit haben u. a. Eucken, Gehlhoff, Schott und Meissner über weite Temperaturbereiche und an verschiedenen Metallen ausgeführt, bis zu den tiefsten Temperaturen sind Kamerlingh Onnes und seine Mitarbeiter vorgedrungen. Vgl. die Berichte von W. Meissner, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **17**, 229, 1920, und C. A. Crommalin, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **19**, 38, 1922.

Supraleitung ist außer bei Blei auch bei Quecksilber, Radium G, Zinn, Indium und Thallium festgestellt worden. Das Charakteristische an dem Verhalten aller dieser Stoffe ist die

sogenannte Sprungtemperatur. Untersucht man nämlich den Widerstand des betreffenden Metalles in Abhängigkeit von der Temperatur, so findet man, daß dieser allmählich abnimmt, um plötzlich bei der Sprungtemperatur auf einen minimalen Bruchteil seines früheren Wertes herabzusinken. Die Sprungtemperatur für Blei ist $7,3^{\circ}$, die für Thallium $2,3^{\circ}$ abs. Bei anderen Metallen, z. B. Platin, Gold, Eisen, Kupfer und Cadmium, nimmt zwar der Widerstand analog ab, wird aber schließlich konstant. Wächst die Stromstärke im Draht über einen gewissen „Schwellenwert“, so wird der supraleitende Zustand vernichtet (jedoch kann man Stromstärken bis zu 1200 Amp./mm erzielen), ebenso verhält sich ein auf den Draht wirkendes Magnetfeld. Neuere Experimente haben ferner gezeigt, daß bei einer Drehung einer stromführenden supraleitenden Kugel in sich selbst die Stromfäden an den individuellen Atomen des Metalles haften bleiben, was für die theoretische Auffassung spricht, die in Anm. 74 vertreten ist. Ferner haben Versuche in neuester Zeit gezeigt, daß auch in „Einkristalldrähten“ die Supraleitung auftritt.

Bezüglich analoger Messungen der Phys.-Techn. Reichsanstalt vgl. Meissner, Phys. Zeitschr. **26**, 690, 1925.

45. (Zu Seite 411, Tabelle.) Weitere Diffusionskoeffizienten sind in Tabelle 71 von Landoldt-Börnstein, 5. Aufl., enthalten.

46. (Zum 13. Kap.) Aus den verschiedenen Formeln dieses Kapitels geht hervor, daß unter sonst gleichen Umständen der Diffusionskoeffizient der Wurzel aus der Molekularmasse umgekehrt proportional ist. Die Diffusion bietet also ein bequemes Hilfsmittel, um zwei Gase, deren Moleküle sich durch nichts als ihr Molekulargewicht unterscheiden, zu trennen. Insbesondere kann man daher Gemische von Isotopen durch Diffusion trennen. (Vgl. Anmerkung 1, Arbeiten von Lorentz, Harkins, Mullikan und andere.) Nach Stefan ist auch der Prozeß der Verdampfung einer Flüssigkeit in einem Gasraum ein Diffusionsprozeß des gesättigten Dampfes, und die Verdampfungsgeschwindigkeit *ceteris paribus* dem Diffusionskoeffizienten proportional. Nach dem Obigen muß es daher möglich sein, isotope Substanzen, die den gleichen Siedepunkt besitzen, durch Verdampfung zu trennen und analog auch durch Konden-

sation. Auf diesem Prinzip beruht das Verfahren von Hevesy und Brönsted zur Trennung der Quecksilberisotopen (vgl. Anm. 1).

47. (Zu Seite 411 ff.) Die Erscheinung der thermischen Diffusion läßt sich auch aus der im Text behandelten Methode der freien Weglängen für harte Kugelmoleküle voraussagen. Man geht zu diesem Zwecke genau analog vor wie bei der Ableitung der Diffusionsgleichung in Kap. 13, mit dem Unterschied, daß man an Stelle der Temperatur die Dichte räumlich konstant läßt. Es besteht übrigens ein ziemlich enger Zusammenhang zwischen den Erscheinungen der thermischen Diffusion und der in § 155 behandelten Transpiration. Das Analogon der thermischen Diffusion für Flüssigkeiten ist ebenfalls bekannt und vielfach gemessen, es wird nach seinen Entdeckern gewöhnlich Ludwig-Soret'sches Phänomen genannt.

48. (Zu Seite 414, 14. Kapitel.) Außer den im Text hervorgehobenen Methoden zur Bestimmung von Molekül- bzw. Atomradien gibt es heute eine außerordentlich große Anzahl anderer Methoden, die man in übersichtlicher Zusammenstellung in dem Bericht von K. F. Herzfeld, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **19**, 259, 1923, und in der Tabelle 38 von Landoldt-Börnstein, 5. Aufl., oder Tabelle 10 von Roth-Scheel, Konstanten der Atomphysik, findet. Bei dieser Gelegenheit mag übrigens erwähnt werden, daß die Methode der Bestimmung des Moleküldurchmessers aus der Dichte im flüssigen Zustand zusammen mit der Formel von Clausius für die innere Reibung von Loschmidt herrührt, dem es so zum erstenmal gelang, wenigstens eine rohe Abschätzung der molekularen Dimensionen, nämlich der „Loschmidtschen“ Zahl und des Moleküldurchmessers, zu geben. Daß es noch sehr viele Möglichkeiten zur Bestimmung der letzteren Größe geben muß, ist von vornherein klar, wenn man bedenkt, daß die Messung jeder sogenannten Molekulareigenschaft auf Grund einer geeigneten Theorie eine solche Berechnung gestatten muß. Wir verstehen dabei unter Molekulareigenschaften solche, die von Stoff zu Stoff variieren und ihren Ursprung offenbar nicht im Innern des Atoms haben, wie die radioaktiven Erscheinungen und die spektralen Eigenschaften. Werte für den Molekülradius können wir also prinzipiell aus mechanischen, thermischen, optischen, magnetischen und elektrischen Messungen gewinnen. Charakteri-

stisch ist, daß, wie man aus den erwähnten Zusammenstellungen entnehmen kann, die Größenordnung der erhaltenen Werte nach den verschiedenen Methoden stets die gleiche ist, und auch im allgemeinen ihre Reihenfolge für die verschiedenen Stoffe, daß aber im einzelnen die Werte keineswegs übereinstimmen. Das ist nun aber auch nicht anders zu erwarten. Denn in Wirklichkeit gibt es ja keine starren Moleküle bestimmter Größe, sondern wie wir heute wissen, sind die Moleküle komplizierte Gebilde elektrischer Natur, und die Molekülgröße ist nur ein zu bequemerer Rechnung eingeführter Hilfsbegriff. Wir messen also strenggenommen bei jeder Methode etwas anderes, und die verschiedenen Resultate sind untereinander nicht direkt vergleichbar. Eine exakte Theorie wird also jedenfalls den Begriff der Molekülgröße fallen lassen und mit der wirklichen Struktur der Moleküle und Atome rechnen müssen. Ein erster Ansatz dazu findet sich ja schon in der im Text behandelten Methode von Maxwell, Boltzmann, Enskog usw. Eine Weiterführung stellen dann die Methoden von Keesom, Debye u. a. für den Gaszustand und von Born und seinen Mitarbeitern für den festen Kristallzustand dar. Jedoch sind auch das nur ziemlich grobe Annäherungen, die erst dann werden exakter gestaltet werden können, bis uns die elektrische Struktur der Atome und Moleküle und die Gesetze, die die Bewegung ihrer Bestandteile beherrschen, genauer bekannt sein werden. Der Weg hierzu ist durch die Untersuchung der Spektren nach den Prinzipien von Bohr, Sommerfeld u. a. geboten, und zwar auf Grundlage der Quantentheorie, wie es andeutungsweise in den letzten Kapiteln des Buches auseinandergesetzt ist.

49. (Zu Seite 434, Tabelle.) Die Zusammensetzung der höheren Schichten der Atmosphäre kann auch aus Untersuchungen über das Spektrum des Nordlichtes in Abhängigkeit von der Höhe ermittelt werden. Besonders die ausgedehnten Untersuchungen von Vegard in den letzten Jahren haben hier neues Material erbracht. (Zusammenfassende Darstellung von Vegard im 6. Bd. des Handbuchs der Radiologie von Marx.) Es zeigt sich daraus, daß in Höhen zwischen 100 bis 120 km, wo nach der Tabelle die Atmosphäre fast ausschließlich aus Wasserstoff und Helium bestehen sollte, nach dem spektralen Befund keine Spur dieser

beiden Gase vorhanden sein kann, vielmehr in den Spektren nur die bekannte grüne Bande (Nordlichtlinie) auftritt, die man früher einem besonderen sehr leichten Gase, dem Geokoronium, zugeschrieben hatte. Aus den Arbeiten von Vegard scheint mit ziemlicher Sicherheit hervorzugehen, daß diese Bande dem Stickstoff, und zwar aller Wahrscheinlichkeit nach dem festen Stickstoff, zugeschrieben werden muß. Vegard nimmt daher an, daß die oberen Schichten der Atmosphäre zum überwiegenden Teil aus festem Stickstoffstaub bestehen, der sich infolge seiner elektrischen Ladung im Gleichgewicht und infolge der niedrigen Temperatur im festen Zustand erhält. Eine Theorie des Gleichgewichtes in den oberen Schichten der Atmosphäre mit Berücksichtigung elektrischer Kräfte ist von Vegard versucht, aber nicht sehr weit geführt worden.

50. (Zu Seite 445.) Von deutschen Büchern zur Erleichterung des Studiums dieses Kapitels seien empfohlen die Bücher von Planck, Einführung in die Mechanik deformierbarer Körper; Einführung in die Theorie der Elektrizität und des Magnetismus; ferner Riemann-Weber, Differential- und Integralgleichungen der mathematischen Physik, (Neubearbeitung, herausgegeben von Frank und Mises).

51. (Zu Seite 458, unten). Dieselbe Formel, was die Abhängigkeit von der Wellenlänge betrifft, wurde von Lord Rayleigh für das Licht abgeleitet, das von einem „trüben Medium“ seitlich zerstreut wird, wobei angenommen ist, daß die Partikel dieses trüben Mediums isolieren und ihre Abmessungen klein sind im Vergleich zur Wellenlänge der Strahlung. Sie muß auch, wie Smoluchowski, Einstein u. a. gezeigt haben, für das „Opaleszenzlicht“ Geltung haben, das durch die molekularen Diskontinuitäten bei seitlicher Beleuchtung von einem homogenen Körper ausgesendet wird. Nach Rayleigh ist auch die Farbe des blauen Himmels so zu erklären und muß der Formel genügen. Eine große Zahl von Experimentaluntersuchungen, unter anderen von Smoluchowski, Keesom, Fürth, Zernike, Dember, Cabrera, Raman und seinen Schülern, hat diese Theorien im großen und ganzen bestätigt.

52. (Zu Seite 459.) Wenn der Strahlung in einem Hohlraum nur eine endliche Anzahl von Freiheitsgraden zukommt,

wie es die Quantentheorie behauptet, dann muß ein kleiner materieller Körper, der mit der Strahlung in dem Hohlraum im Gleichgewicht steht, etwa ein kleiner Spiegel, ebenfalls eine Art Brownscher Bewegung aufweisen, und ebenso wird die Energie in jedem Volumenelement des Hohlraumes nicht genau konstant sein, sondern spontanen Schwankungen unterliegen. Diese Fragen sind im Zusammenhang mit der später besprochenen Lichtquantenhypothese von Einstein, Kongr. Solvay 1912 und Einstein und Hopf, Ann. d. Phys. **33**, 1105, 1910, behandelt worden.

53. (Zu Seite 468.) Vgl. ferner M. Planck, Thermodynamik und Wärmestrahlung.

54. (Zu Seite 470, Mitte.) Nach den neuesten und genauesten Messungen von Gerlach und Coblentz beträgt im Mittel der Wert der Konstante $\sigma = 5,76 \cdot 10^{-5} \text{ erg. cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1} \cdot \text{Grad}^{-4}$. Der genaueste Wert der Lichtgeschwindigkeit C nach den elektrischen Messungen von Rosa und Dorsay, umgerechnet auf Grund der Ohmbestimmung von Grüneisen und Giebe, beträgt $C = 2,9979 \cdot 10^{10}$. Daher ist der Wert der Konstanten $a = 7,68 \cdot 10^{-15}$ und die Energiedichte der Strahlung bei 0°C $E = 4,28 \cdot 10^{-5}$. Vgl. Landoldt-Börnstein, 5. Aufl., und Roth-Scheel, Konstanten der Atomphysik.

55. (Zu Seite 474, unten.) Die Aussage, daß die Verteilung der Energie im Spektrum der Strahlung des schwarzen Körpers die Gestalt der Formel (931) haben muß, wird gewöhnlich als Wiensches Strahlungsgesetz bezeichnet, weil W. Wien l. c. diese Form zum ersten Male angegeben hat.

56. (Zu Seite 476, § 484.) Näheres über die Plancksche Strahlungsformel entnimmt man am besten Plancks Theorie der Wärmestrahlung. Leipzig 1913.

57. (Zu Seite 477, oben.) Zur Bestimmung von h aus der Strahlungskonstanten C_2 benötigt man den Wert von R , also der Loschmidtschen Zahl N . Nun kann man aber aus der Planckschen Formel (933) auch direkt aus reinen Strahlungsmessungen h und N gleichzeitig bestimmen, wenn man C_2 und σ gemessen hat. Aus (933) leitet man nämlich leicht ab

$$h = \frac{15 \sigma C_2^4}{2 \pi^5 C^2}, \quad R = \frac{15 \sigma C_2^3}{2 \pi^5 C}$$

und findet daraus mit den oben benutzten Werten von σ , C und C_2

$$h = 6,60 \cdot 10^{-27} \quad \text{und} \quad N = 60,1 \cdot 10^{22},$$

was mit den anderweitigen Bestimmungen dieser Größen befriedigend übereinstimmt. Diese Art der Berechnung ist zuerst von Planck selbst vorgeschlagen worden.

Benutzt man statt des im Text angegebenen Wertes für C_2 den nach der Methode der Isochromaten gefundenen Wert von Michel, $C_2 = 1,426 \text{ cm. Grad}$, so erhält man statt dessen

$$h = 6,40 \cdot 10^{-27} \quad \text{und} \quad N = 61,1 \cdot 10^{22},$$

die wahren Werte liegen wahrscheinlich dazwischen.

Näheres findet man in den Tabellen 143 und 144 von Landoldt-Börnstein, 5. Aufl., oder Roth-Scheel, Konstanten der Atomphysik. Vgl. ferner die Berichte von Gerlach, *Jahrb. d. Rad. u. Elektr.* 15, 177, 1918 und von Ladendurg, ebenda 17, 93, 1920.

58. (Zu Seite 481.) Nach Planck ist auch noch eine andere Auffassung möglich, gewöhnlich als zweite Plancksche Hypothese bezeichnet. Nach dieser Hypothese denkt sich Planck den Phasenraum wie in der klassischen Theorie in Zellen eingeteilt, um die Zustandswahrscheinlichkeit durch die Anzahl der Phasenpunkte in jeder Zelle zu definieren, im Gegensatz zur klassischen Theorie nimmt er jedoch an, daß diese Zellen nicht unendlich klein, sondern von endlicher Größe sind (Elementargebiete der Wahrscheinlichkeit). Innerhalb jeder Zelle ist die Dichte der Phasenpunkte konstant, jedoch von Zelle zu Zelle verschieden, so daß also die Zustandswahrscheinlichkeit auch hier eine diskontinuierliche Funktion der allgemeinen Koordinaten ist. Die Ursache für das Auftreten der Quanten wäre demnach also in einer maschenartigen Struktur des Phasenraumes gelegen. Nach dieser Hypothese läßt sich ebenfalls das Strahlungsgesetz ableiten und Planck hat gezeigt, daß sich die Hauptergebnisse der Bohrschen Theorie der Linienspektren auch nach dieser Annahme ableiten lassen. Durch neuere Experimente, insbesondere das noch später zu erwähnende Experiment von Stern und Gerlach über die „Richtungsquantelung“ im Magnetfelde, ist jedoch der zweiten Planckschen Hypothese der Boden entzogen,

da es gelungen ist, zu zeigen, daß wirklich nur diskrete Zustände im Phasenraum vorkommen.

59. (Zu Seite 484 ff.) Die Lichtquantenhypothese scheint derzeit die einzige Möglichkeit zur Erklärung des Photoeffektes zu bieten. Würde sich nämlich die Strahlung in Kugelwellen verbreiten, so wäre die Grundtatsache des lichtelektrischen Effektes, daß nämlich (siehe § 497) die Geschwindigkeit des ausgelösten Elektrons von der Intensität des auslösenden Lichtes unabhängig und nur von seiner Frequenz abhängig ist, nur so erklärbar, daß das Elektron erst eine ganz bestimmte Energie aus dem Strahlungsfelde aufspeichern muß, ehe es emittiert werden kann. Die Werte dieser „Akkommodationszeiten“ sind aber nach Sommerfeld besonders für große ν so groß, daß sie mit der Erfahrung durchaus nicht in Einklang zu bringen sind. Es bleibt also wohl nichts anderes übrig, als die Einsteinsche „Nadelstrahlung“ anzunehmen, nach der die Strahlung in Quanten, und zwar gerichtet emittiert wird, und sich daher während ihrer Bewegung nicht zerstreut. Über die Querdimensionen dieser Lichtnadeln kann man sich durch ein Experiment von A. Joffe (Zeitschr. f. Phys. **34**, 889, 1925) Aufschluß verschaffen, der langwellige durch Photoelektronen ausgelöste „Röntgenstrahlen“ von sehr kleiner Intensität auf ein mikroskopisches Wismutkugelchen auffallen ließ, das in einem Kondensator im elektrischen Felde negativ geladen schwebte und das sich sofort in Bewegung setzte, wenn es durch Auslösung eines Photoelektrons eine positive Ladung erhielt. Aus den Versuchen geht hervor, daß die Querdimensionen der Lichtquanten jedenfalls innerhalb eines Raumwinkels von 10^{-5} liegen müssen. Bei der Wechselwirkung zwischen Lichtquant und Elektron muß nicht nur der Satz von der Erhaltung der Energie, sondern auch des Impulses gewahrt bleiben wobei zu berücksichtigen ist, daß nach der Elektrodynamik einem Lichtquant mit der Energie $h\nu$ ein Impuls $h\nu/c$ zugeschrieben werden muß. Unter Zugrundelegung dieser beiden Sätze haben Compton und Debye eine Theorie der Zerstreung von Licht durch freie Elektronen aufgestellt, aus der hervorgeht, daß das durch freie Elektronen seitlich zertreute Licht eine andere Wellenlänge haben muß als das einfallende. Dieser Effekt wurde experimentell zuerst von Compton gefunden und später von anderen Forschern bestätigt, er wird daher als „Compton-

effekt“ bezeichnet. Dabei werden auch die Elektronen selbst einen Rückstoß erleiden, dessen Größe sich aus der Richtung des ausgeschleuderten Elektrons berechnen läßt. Diese Rückstoßelektronen sind in letzter Zeit von Bothe, Wilson, Compton mit Hilfe der Wilsonschen Nebelmethode nachgewiesen und von Compton und Simon (Phys. Rev. **25**, 306, 1925) messend verfolgt und ihre Geschwindigkeit mit den Theorien von Compton und Debye im Einklang gefunden worden, was wiederum eine starke Stütze für die Lichtquantenhypothese bildet. Schließlich haben Bothe und Geiger (Zeitschr. f. Phys. **32**, 639, 1925) mit Hilfe der Methode der Spitzenzählung direkt die Gleichzeitigkeit der zertretenen Licht- und Korpuskularimpulse nachgewiesen, ganz im Sinne der Lichtquantenhypothese. (Vgl. den Artikel von Laue in Band 6 des Handbuches der Radiologie von Marx und den Bericht von O. Wentzel, Phys. Zeitschr. **26**, 436, 1925.)

Auf Grund der Nadelstrahlungshypothese und des quantenhaften Austausches von Energie und Impuls zwischen Äther und Materie hat zuerst Einstein, später Bothe, Pauli und Schrödinger das Problem des Gleichgewichtes zwischen freien Elektronen bzw. „Materie“ einerseits und Strahlung andererseits untersucht. Während die klassische Elektrodynamik bzw. die Wellenoptik gemäß § 476 hier zu dem mit der Erfahrung nicht übereinstimmenden Gesetz von Rayleigh für die Energieverteilung in der Hohlraumstrahlung führt, folgt aus den obigen Annahmen das Plancksche Strahlungsgesetz unter plausiblen Annahmen, wobei man jedoch nicht annehmen darf, daß die Strahlungsquanten unabhängig voneinander sich bewegen können, vielmehr die Möglichkeit offengehalten werden muß, daß zwei oder mehrere Lichtquanten miteinander „interferieren“ und sich zu mehrquantigen Einheiten zusammenschließen. Dies entspricht durchaus dem Standpunkt von Jeans (§ 488), nach dem der Äther selbst quantelt ist. Es ist nicht ausgeschlossen, daß man durch diese „Interferenz der Lichtquanten“ diejenigen Erscheinungen erklären könnte, die sonst nur aus der Wellentheorie des Lichtes gefolgert werden können und gewöhnlich als Beweise für sie aufgefaßt werden (§ 493). Ansätze hierzu sind namentlich von Ornstein und seinen Mitarbeitern, von Wentzel u. a. gemacht worden, es ist jedoch angesichts des gekünstelten Eindrucks aller dieser Hypothesen vorläufig noch sehr fraglich, ob sie wirklich einen

realen Hintergrund haben. Die Summe des angehäuften Beweismaterials spricht heute jedenfalls mehr für als gegen die Lichtquantenhypothese.

60. (Zu Seite 486, unten.) Eine Zusammenstellung anderweitiger Bestimmungen der Größe $\lambda_m T$ findet man in Tab. 144a von Landolt-Börnstein, 5. Aufl., oder Roth-Scheel, Konstanten der Atomphysik.

61. (Zu Seite 490, oben.) Analoge Messungen an Cd (Sabine) ergaben $h = 6,57 \cdot 10^{-27}$ und an Mg und Al (Hennings und Kadesch) $h = 6,41 \cdot 10^{-27}$.

62. (Zu Seite 491, § 498.) Anderweitige Messungen der kurzwelligen Grenze des kontinuierlichen Röntgenspektrums haben Ledoux-Lebard und Dauvillier angestellt, aus denen $h = 6,556 \cdot 10^{-27}$ folgt, und die genauesten Messungen E. Wagner mit $h = 6,53 \cdot 10^{-27}$, wobei die letzte Stelle um eine Einheit unsicher ist. (Vgl. Bericht von E. Wagner im Jahrb. f. Rad. u. Elektr. **16**, 190, 1919.)

Mit dem Photoeffekt nahe verwandt bezüglich seiner Deutung durch die Quantenhypothese sind die photochemischen Erscheinungen, die darin bestehen, daß durch die Einwirkung von Licht chemische Umsetzungen vor sich gehen. Einstein hat (Ann. d. Phys. **37**, 832, 1912) für diese Erscheinungen auf Grund der Lichtquantenhypothese das sogenannte „photochemische Äquivalenzgesetz“ aufgestellt, wonach ein jedes absorbierte Lichtquant gerade einen photochemischen Elementarprozeß mit Energie versorgt. Mißt man also die zu einer photochemischen Umsetzung erforderliche Energie in Abhängigkeit von der Frequenz des Lichtes, so kann man die Theorie prüfen und auch die Größe h bestimmen. Dabei muß aber auch die Möglichkeit des Mitspielens sekundärer Umwandlungen berücksichtigt werden. Messungen von Warburg, Weigert, Eggert, Noddack u. a. haben die Richtigkeit des Gesetzes erwiesen. (Siehe M. Bodenstein, Ergebn. d. exakten Naturw. **1**, 1922.)

63. (Zu § 499—507.) Vergleiche hierzu die Abhandlungen von Bohr: Abhandlungen über Atombau, Vieweg 1921; Drei Aufsätze über Spektren und Atombau, Vieweg 1922; Über die

Quantentheorie der Linienspektren, Vieweg 1923; sowie A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Vieweg 1925.

64. (Zu Seite 497.) In der praktischen Spektroskopie pflegt man die Spektren meist nach der Art ihrer Erzeugung in Bogen- und Funkenspektren einzuteilen, die ersteren entstehen bei Anregung im elektrischen Lichtbogen, die letzteren im elektrischen Funken. Obschon sie mitunter auch gemeinsame Linien aufweisen, haben beide Arten von Spektren doch ganz charakteristische Linien. Nach Bohr schreiben wir heute ganz allgemein die Bogenspektren den neutralen Atomen, die Funkenspektren jedoch den ionisierten Atomen zu, denen also vor der Anregung ein Elektron entrissen worden ist. Das in § 502 beschriebene Heliumspektrum ist also das Funkenspektrum dieses Elementes. Die Erklärung des Bogenspektrums des Heliums nach der Bohrschen Theorie ist weit schwieriger und trotz einer Reihe von Erklärungsversuchen bis heute eigentlich noch modellmäßig unverständlich.

65. (Zu Seite 498.) Da der Wert von N mit außerordentlicher Genauigkeit bekannt ist, eignet sich umgekehrt die Formel (955) sehr gut zu einer Bestimmung von h . Nach Paschens Messungen ist genau $N_{\text{H}} = 3\,290\,331 \cdot 10^9$, woraus sich mit einer Genauigkeit von einer Einheit der letzten Stelle berechnen läßt: $h = 6,54 \cdot 10^{-27}$. Ferner kann man unter Zuhilfenahme der Paschenschen Messungen der Rydbergschen Konstante für H und He aus Formel (960) auf dem genauesten Wege das Verhältnis M/m ableiten. Es ergibt sich aus dem obigen Wert für N_{H} und $N_{\text{He}} = 3\,291\,663 \cdot 10^9$, genau $M/m = 1832,8$.

66. (Zu Seite 499.) Die Anwendung der obigen Prinzipien auf die quantitative Berechnung der Spektren komplizierter gebauter Atome ist sehr schwierig und heute auch nicht im entferntesten gelöst. Qualitativ jedoch war Bohr (Drei Aufsätze..., Sammlung Vieweg Nr. 56) imstande, aus gewissen allgemeinen Prinzipien heraus den Bau auch der komplizierteren Atome anzugeben und daraus ihre chemischen, optischen, magnetischen usw. Eigenschaften zu erklären. Diese allgemeinen Prinzipien lauten im wesentlichen so: Die Bewegung der Elektronen im Atom gehorcht gewissen „Quantengesetzen“, derart, daß unter allen mechanisch möglichen Bahnen nur ganz bestimmte diskrete Mög-

lichkeiten gestattet sind. Diesen „Quantenzuständen“ kommen ganz bestimmte Energiewerte zu, die „Energieniveaus“ des Atoms. Regt man das Atom von außen an, d. h. führt man ihm von außen Energie in irgend einer Weise zu, so wird dadurch das Atom von seinem normalen, niedrigsten Niveau auf ein höheres gehoben, vorausgesetzt, daß die zugeführte Energie dazu ausreicht. Das so „angeregte“ Atom fällt nun nach meist sehr kurzer Zeit wieder auf sein normales Energieniveau herab, wobei die frei werdende Energiedifferenz der beiden Niveaus im allgemeinen in Form von monochromatischer Strahlung emittiert wird. Die Frequenz dieser Strahlung bestimmt sich aus der Bohrschen Frequenzbedingung.

Alle Spektrallinien, die zu einer Serie gehören, haben ein gemeinsames Endniveau. Man kann demnach aus den empirischen Spektren die Niveaus berechnen, und aus ihnen müssen sich alle möglichen Linien durch Kombination voraussagen lassen (Ritzsches Kombinationsprinzip). Für eine große Zahl von Spektren ist dies Bohr, Sommerfeld, Paschen, Grotrian und vielen anderen bereits gelungen (Näheres: Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 1925; Paschen-Götze, Seriengesetze der Linienspektren, 1922). Eine direkte Bestätigung dieser Anschauungen bieten die Versuche von Franck und Hertz und ihren Mitarbeitern. (Vgl. den Artikel von J. Franck in den *Ergebn. d. exakten Naturw.* 2, 1923.) Sie beschießen Gasmoleküle mit langsamen Elektronen und bemerken, daß die letzteren von dem Atom im allgemeinen „elastisch“ reflektiert werden. Ist aber die kinetische Energie des stoßenden Elektrons gerade gleich der zur Hebung des Atoms in ein höheres Niveau nötigen Energie, so gibt es seine Energie zur Gänze an das gestoßene Atom ab (unelastischer Elektronenstoß). Da sich die Energie der stoßenden Elektronen aus der beschleunigenden Spannung leicht bestimmen läßt, kann man so die Energieniveaus direkt messen und findet in allen Fällen sehr gute Übereinstimmung mit den Werten aus den Spektren. In manchen Fällen ist es sogar möglich, die beim Zurückfallen des Atoms auf das alte Niveau emittierte Spektrallinie zu beobachten und so direkt die Gültigkeit der Gleichung $eV = h\nu$ zu beweisen (e = Elektronenladung, V = beschleunigende Spannung). Aus solchen Messungen lassen sich auch recht exakte Werte für h ableiten, die mit den

anderen Bestimmungen gut harmonieren. Auch sieht man aus diesen Versuchen, daß das Atom nicht, wie man früher meinte, alle Spektrallinien gleichzeitig emittiert, sondern daß von jedem Atom bei einem Strahlungsvorgang immer nur eine monochromatische Strahlung ausgehen kann.

67. (Zu Seite 499, § 504.) Die von den Atomen bei der Absorption aufgenommene Energie wird dazu verwendet, sie auf höhere Niveaus zu heben. Beim Herabfallen in die tieferen Niveaus wird dann wieder Strahlung emittiert; das ist die Erscheinung der Fluoreszenz bzw. Phosphoreszenz. Das Spektrum des Fluoreszenzlichtes läßt sich nach der Bohrschen Theorie vorausberechnen. Besteht das anregende Licht speziell nur aus der ersten Linie der Hauptserie, so kann auch das Fluoreszenzlicht keine andere Wellenlänge haben. Diese Erscheinung ist an Hg-Dampf von Wood entdeckt und als Resonanz bezeichnet worden, die betreffende Linie führt den Namen „Resonanzlinie“ (vgl. Wood, Solvaykongreß 1913). Die Erscheinungen der Resonanz und Fluoreszenz sind in den letzten Jahren von Wood, Franck und Mitarbeitern, Füchtbauer, Pringsheim u. a. mit größtem Erfolge behandelt worden, Näheres findet man in dem Buche von Pringsheim: Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie, 2. Aufl., 1923. (Siehe auch Pringsheim: Ergebnisse der exakten Naturwissenschaft **1**, 1922, ferner W. Hanle, Ergebnisse **4**, 1925).

Ganz analog, wie bei den optischen Spektren müssen auch, wie Kossel gezeigt hat, die Absorptionsspektren der Röntgenstrahlen aussehen, nur daß sich hier das Linienspektrum auf einen ungemein kleinen Bereich beschränkt, an den sich, mit einer scharfen „Kante“ beginnend, das kontinuierliche Absorptionsspektrum anschließt. Die Messung dieser Bandkanten ist mit großer Schärfe möglich, und sie liefert ein wichtiges Hilfsmittel zur Bestimmung der Energieniveaus der Röntgenspektren. (Näheres entnimmt man u. a. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen 1924).

68. (Zu Seite 500, § 505.) Dank der Mitarbeit einer großen Zahl von Forschern, in erster Linie Siegbahn und seinen Schülern, sind heute die Röntgenspektren der Elemente mit großer Genauigkeit bekannt. (Betreffs Methoden und Resultate vgl.

Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen 1924). Man weiß, daß sie für jedes Element in eine Reihe von Serien zerfallen, die gewöhnlich nach Barkla *K*-, *L*-, *M*-, *N*-Serie usw. genannt werden. Sie entstehen nach der Bohrschen Theorie genau so wie die optischen Spektren durch Übergang von Elektronen zwischen zwei Energieniveaus des Atoms. Die betreffenden Niveaus führen die Bezeichnung *K*-, *L*-, *M*-, *N*-Niveau usw. Der Unterschied ist nur der, daß die Röntgenspektren durch Übergänge von inneren Elektronen des Atoms erzeugt werden, die optischen durch die äußeren Elektronen. Da nach Bohr der innere Bau der Atome weitgehend analog ist, sind auch die Gesetzmäßigkeiten der Röntgenspektren in Abhängigkeit von der Atomnummer der Elemente viel durchsichtiger als bei den optischen Spektren. Im allgemeinen gilt für die einander entsprechenden Linien das Moseleysche Gesetz, jedoch treten auch Abweichungen auf. Die Theorie der Röntgenspektren auf dieser Basis ist von Sommerfeld begründet worden, an ihrer Ausbildung hat sich namentlich Coster beteiligt. Ausführliche Darstellungen findet man bei Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien 1925. Vgl. auch Anm. 75.

69. (Zu Seite 501.) Näheres über den heutigen Stand der Theorie der Bandenspektren entnimmt man dem Buche von Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, und der Darstellung von Kratzer: Ergebnisse der exakten Naturwissenschaft **1**, 1922, und von Mecke: Phys. Zeitschr. **26**, 217, 1925.

70. (Zu § 509 bis 512.) Nach dem in § 506 Gesagten besteht ein enger Zusammenhang zwischen den Erscheinungen der spezifischen Wärmen und den Bandenspektren der Gase, so daß man aus spektroskopischen Daten auf den Verlauf der spezifischen Wärmen schließen kann. (Vgl. z. B. Schrödinger, Zeitschr. f. Phys. **30**, 341, 1924.) Von theoretischen Arbeiten seien besonders die Arbeiten von Krüger und Reiche hervorgehoben. Eine Übersicht über die gesamte Literatur über dieses Gebiet findet man in dem Bericht von A. Eucken, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **16**, 361, 1920.

71. (Zu Seite 512 ff.) Weiteres Material über den Vergleich der Debyeschen Theorie der spezifischen Wärme der festen Körper mit dem Experiment findet man in dem zusammen-

fassenden Bericht von E. Schrödinger über den Energieinhalt der Festkörper, Phys. Zeitschr. **20**, 420, 450, 474, 497, 523, 1919, insbesondere scheint die Gültigkeit des T^3 -Gesetzes für tiefe Temperaturen richtig zu sein. Aus den Messungen geht hervor, daß die Debyesche Theorie zwar im großen und ganzen die Erscheinungen richtig wiedergibt, daß aber genauere Übereinstimmung doch nur durch die Berücksichtigung der Gitterstruktur der Materie erzielt werden kann. (Siehe folgende Anmerkung.)

72. (Zu Seite 516, Mitte.) Daß auch bei den festen Körpern ein inniger Zusammenhang zwischen spezifischen Wärmen und Bandenspektren bestehen muß, ist klar, da ja beide Erscheinungen auf der Schwingung der Atome des Körpers beruhen. Infolge der vergleichsweise großen Masse der Atome liegen ihre mechanischen Eigenschwingungen im ultraroten Gebiet. In der Tat haben, wie die Untersuchungen von Rubens und Schäfer in erster Linie gezeigt haben, die festen Kristalle ein ausgesprochenes Bandenspektrum im Gebiet der langen ultraroten Wellen. Darauf beruht auch die Rubenssche Methode der spektralen Zerlegung im Ultrarot mit Hilfe der „Reststrahlen“. (Näheres über die Ultrarotforschung der letzten Jahre entnimmt man dem Artikel von Laski, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **3**.) Es fällt auf, daß im allgemeinen die Debyeschen Grenzfrequenzen ν_m mit den ultraroten Eigenfrequenzen ungefähr übereinstimmen. Genau stimmt dies jedoch nicht und ist auch theoretisch nicht zu begründen. Näher an die tatsächlichen Verhältnisse kommt schon Nernst mit seiner im Text erwähnten Annahme. Vollkommen wird man den Tatsachen erst durch die Gittertheorie der spezifischen Wärmen von Born gerecht, nach der man in einheitlicher Weise sämtliche Eigenfrequenzen eines Kristalls im mechanisch-akustischen und im optischen Gebiet in Rechnung setzen kann. Born und Brödy haben auch eine Theorie der spezifischen Wärmen für hohe Temperaturen aufgestellt, bei denen die Eigenschwingungen nicht mehr streng harmonisch sind, und haben damit von der Erscheinung Rechenschaft gegeben, daß bei hohen Temperaturen die spezifischen Wärmen über den Dulong-Petiteschen Wert hinauswachsen können. Eine einheitliche Darstellung gibt Born in seiner Monographie „Atomtheorie des festen Zustandes“.

73. (Zu Seite 518, § 523.) Die Behandlung der Gastheorie nach den klassischen Methoden setzt jedenfalls voraus, daß das Gas, was seine Energieverteilung betrifft, alle möglichen Zustände kontinuierlich annehmen kann. Nach dem heutigen Stande der Quantentheorie kann es keinem Zweifel unterliegen, daß diese Annahme unrichtig ist, und daß in Wirklichkeit ein Gas nur eine diskrete Reihe von Zuständen wirklich annehmen kann. Unter diesen Umständen können aber auch die in der Gastheorie gezogenen Folgerungen bezüglich der Energieverteilung und der Zustandsgleichung nicht zutreffend sein, und zwar wird man erwarten müssen, daß sich diese Abweichungen im Verhalten der Gase von den klassischen Gesetzen besonders bei tiefen Temperaturen äußern müssen. Man spricht dann nach Nernst zweckmäßig von einer „Entartung“ der Gase. Es ist jedoch sehr schwer zu sagen, in welcher Weise man die „Quantelung“ der Gase wirklich durchzuführen hat. Vorschläge sind von verschiedenen Autoren, u. a. Sackur, Nernst, Scherrer, Brody, Schrödinger, Einstein gemacht worden. Eine weitere Schwierigkeit bildet die für die Berechnung der Entropie und die Aufstellung der Zustandsgleichung benötigte richtige Formulierung der Boltzmann-Planckschen Formel $S = k \log W$, wenn die Wahrscheinlichkeitsfunktion W diskontinuierlich ist. An diesem Problem haben Planck, Ehrenfest und Trkal, Einstein, Schrödinger und Schidlof gearbeitet, vgl. u. a. Reiche: Die Quantentheorie 1921. Der ganze Komplex der Gasentartung wird in Kürze in einer im Vorwort erwähnten Monographie des Verfassers auseinandergesetzt werden.

74. (Zu Seite 519—522.) Trotz der Mitarbeit zahlreicher Forscher sind wir heute von einer befriedigenden Theorie der elektrischen Leitung in Metallen noch weit entfernt. Eine Literaturzusammenstellung entnimmt man dem Bericht von W. Meissner, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. 17, 229, 1920, hierzu noch Arbeiten von E. Kretschmann, Ann. d. Phys. 74, 189, 405, 1924. Einen guten Überblick bietet auch der Artikel: Leitfähigkeit bei tiefsten Temperaturen von M. v. Laue im 6. Bande des Handbuches der Radiologie von Marx. Nach Ansicht dieses Autors lassen sich die Erscheinungen der Supraleitung nur vom Standpunkt der Gittertheorie der elektrischen Leitung verstehen, wenn man von der Annahme der

freien Elektronen und dem Elektronengas vollkommen abgeht und auch für die Leitungselektronen, genau so wie für die Elektronen im Atom bestimmte Quantenbahnen annimmt (vgl. Anm. 44).

75. (Zu Seite 539). Die Arbeiten von Schwarzschild, Epstein, und Sommerfeld haben zuerst den engen Zusammenhang aufgedeckt, der zwischen der Quantendynamik und der klassischen Hamilton-Jakobischen Methode der Mechanik besteht. Weitere Fortschritte in bezug auf die Präzisierung der Quantenbedingungen für kompliziertere Systeme verdanken wir in erster Linie Bohr, Burger, Kramers, Born u. a., die mehrfach periodische Systeme allgemein behandelt und den Zusammenhang zwischen Quantentheorie und Störungstheorie aufgedeckt haben. Vergleiche hierzu insbesondere das Buch von M. Born: Vorlesungen über Atommechanik 1925.

76. (Zu Seite 539, unten). Nach der Sommerfeldschen Theorie der Quantelung gibt es für ein System von n Freiheitsgraden der Bewegung gerade n Gleichungen vom Typus (1007), durch die sich zusammen mit den Bewegungsgleichungen die Quantenbahnen durch Angabe von n Quantenzahlen eindeutig festlegen lassen. Nach Bohrs Auffassung jedoch (vgl. die obige Anmerkung) tritt bei mehrfach periodischen Bewegungen für jede Periodizität des Systems eine Quantengleichung auf. Ein „nichtausgeartetes System“ ist ein solches, bei dem ebenso viele Perioden als Freiheitsgrade auftreten, ist jedoch die Zahl der Perioden kleiner als die der Freiheitsgrade, dann ist das System nach Bohr „ausgeartet“. Der Fall der Sommerfeldschen Ellipsenbahnen ohne die später eingeführte „Relativitätskorrektur“ ist demnach ein ausgearteter Fall, noch stärker ausgeartet ist der früher besprochene Fall der Bohrschen Kreisbahnen. Während jedoch bei diesem die Anzahl der Periodizitäten gleich der der Freiheitsgrade gleich Eins ist, also beide Theorien übereinstimmen, ist bei jenem nur eine Periodizität, dagegen zwei Freiheitsgrade vorhanden. Nach Bohrs Theorie sind in diesem Falle nur die großen Achsen der Ellipsen, nicht aber ihre Exzentrizitäten quantenhaft bestimmt, so daß kontinuierlich unendlich viele Bahnen auftreten könnten. Dennoch kann auch hieraus die Formel (1021) gewonnen werden.

77. (Zu Seite 554). Die Ausmessung der Frequenzdifferenz der Dubletts der Balmerreihe ist experimentell außerordentlich

schwierig, da infolge der Kleinheit des Effektes Nebeneinflüsse teils bei der Erzeugung des Spektrums, teils in den Spektralapparaten eine große Rolle spielen. Von verschiedenen Autoren, namentlich Gehrcke und Lau, ist daher auf Grund ihrer Messungen gegen die Auffassung polemisiert worden, daß die Ergebnisse der Feinstrukturmessung eine Bestätigung der Sommerfeldschen Theorie darstellen; die neuesten Messungen von Hansen (Phys. Zeitschr. 26, 678, 1925) scheinen jedoch das Zurechtbestehen der Theorie außer Zweifel zu stellen. Sie ergaben für die Frequenzdifferenz die Werte 0,313 bis 0,320, was von dem theoretischen Werte um etwa 4 Proz. abweicht.

Die Dubletts der Röntgenspektren sind zum Teil auf den Relativitätseffekt zurückzuführen, der infolge der großen Kernladungen bei den höheren Elementen sehr stark vergrößert ist, zum Teil auf den Umstand, daß infolge des Vorhandenseins der übrigen Elektronen im Atom das zentrale Feld des Kernes „gestört“ ist, ähnlich wie wenn man darauf ein äußeres Feld einwirken lassen würde und daher eine dem Starkeffekt analoge Wirkung eintritt, die sich in einer Vervielfachung der Linien äußert (Abschirmungsdubletts). Obgleich an eine Vorausberechnung der Röntgenspektren im einzelnen heute noch nicht zu denken ist, ist es doch gelungen, auf dieser Basis eine vollständige Systematik der Röntgenspektren zu geben, was vor allem den Arbeiten von Sommerfeld, Wentzel, Smekal und Coster zu verdanken ist. Näheres entnimmt man dem Buche von Sommerfeld: Atombau und Spektrallinien 1925.

Die Gleichungen (955), (960) und der Ausdruck für die Frequenzdifferenz der Feinstruktur ermöglichen es, aus rein spektroskopischen Messungen mit großer Genauigkeit die drei fundamentalen Größen der Atomphysik, nämlich e , m und h zu bestimmen, wenn das Verhältnis der Atomgewichte von Wasserstoff und Helium bekannt ist. Man erhält nach Sommerfeld $e = 4,766 \cdot 10^{-10}$, $h = 6,526 \cdot 10^{-27}$ und $e/m = 1,765 \cdot 10^7$; letzterer Wert wird gewöhnlich als „spezifische Elektronenladung“ bezeichnet und stimmt mit anderweitigen Bestimmungen sehr gut überein. Vgl. die Tabelle 142 in Landoldt-Börnstein, 5. Aufl., und Roth-Scheel, Konstanten der Atomphysik. Ferner den Artikel von A. Bestelmeyer: Die spezifische Ladung des Elektrons im Handbuch der Radiologie von Marx, Bd. 5.

78. (Zu Seite 565.) Von weiteren wichtigen Anwendungen der Quantentheorie erwähnen wir kurz die folgenden:

Nach der alten Ampèreschen Theorie der Molekularströme wird der Paramagnetismus durch im Atom umlaufende elektrische Ströme in widerstandslosen Strombahnen erklärt. Nach der modernen Auffassung fallen diese Ströme einfach mit den im Atom kreisenden Elektronen zusammen. Faßt man die Elektronenbahnen in erster Näherung als Kreisbahnen auf, so führt die Quantelung des Drehimpulses auf eine Quantelung des durch das kreisende Elektron dem Atom erteilten magnetischen Momentes, so daß also die magnetischen Momente der Atome ganzzahlige Vielfache einer Grundgröße des „Bohrschen Magnetons“ werden sollen. Seine Größe beträgt für das Grammkül 5584 Gauß.cm. In der Tat haben schon früher zahlreiche Untersuchungen P. Weiss zu der Erkenntnis geführt, daß die magnetischen Momente aller paramagnetischen Substanzen ganzzahlige Vielfache einer Grundeinheit, des „Weisschen Magnetons“ sind. Das Weissche Magneton ist jedoch aus zur Zeit noch nicht theoretisch zu erklärenden Ursachen etwa fünfmal so groß als das Bohrsche. Der weiter unten besprochene Versuch von Stern und Gerlach gestattet, die magnetischen Momente der Atome, z. B. von Ag, direkt zu bestimmen, sie erweisen sich genau im Einklang mit der Bohrschen Theorie. (Vgl. u. a. Gerlach, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 2 und B. Cabrera, Journ. d. Phys. 6, 241, 273, 1925.)

Sommerfeld hat gezeigt, daß im Falle des Vorhandenseins einer bevorzugten Richtung im Raume, etwa durch ein elektrisches oder magnetisches Feld, infolge der Quantenbedingungen nicht nur die Bewegung des Elektrons in seiner Bahnebene, sondern auch die Orientierung der Bahnebene selbst gegen die Vorzugsrichtung im Raume quantenmäßig bestimmt sein muß (Richtungsquantelung). Im Falle einer einquantigen Bahn speziell gibt es nur zwei Möglichkeiten für die Bahn, nämlich Rotation im Sinne oder im entgegengesetzten Sinne des Uhrzeigers senkrecht zur Vorzugsrichtung. Das läßt sich direkt durch das oben erwähnte Experiment von Stern-Gerlach erweisen, bei dem ein Atomstrahl einer paramagnetischen Substanz (Silber) in einem starken, inhomogenen Magnetfeld hindurchfliegt und auf einer Glasplatte niedergeschlagen wird. Es zeigt sich, daß sich der

Strahl im Magnetfeld in zwei um den unabgelenkten Strahl symmetrisch liegende Strahlen gespalten hat. Aus der Größe der Aufspaltung kann man auch die Größe des magnetischen Momentes der Atome des Strahles bestimmen und kommt so zum Magneton.

Die Erklärung des Zeemaneffektes beruht auf der Tatsache, daß ein rotierendes Elektron nach einem Satze von Larmor sich im magnetischen Felde wie ein Kreisel verhält, derart, daß sich seine Bewegung in der Bahn nur unmerklich verändert, die Bahnebene selbst jedoch um die Richtung des magnetischen Feldes als Achse eine Präzessionsbewegung ausführt. Dies bedeutet für das Elektron das Auftreten einer neuen Periodizität und daher im Sinne von Bohr eine Aufspaltung der Spektrallinien in Dubletts, ähnlich wie bei der Feinstruktur. Die resultierende Formel stimmt für einfache Fälle genau mit der klassischen Formel von H. A. Lorentz (*Theory of Electrons*, 1916) überein. Für kompliziertere Fälle ist, wenigstens formal, die Deutung der Zeemanaufspaltungen Landé gelungen. (Siehe u. a. Back und Landé, *Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien*, Landé, *Fortschritte beim Zeemaneffekt, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften* 2, 1923). Nach Langevin lassen sich aus der Präzessionsbewegung der Atome im Magnetfeld die Erscheinungen des Diamagnetismus befriedigend erklären.

Während es nach der klassischen Theorie möglich war, aus der Bewegung der Elektronen nicht nur die Frequenz, sondern auch den Polarisationszustand und die Intensität des ausgestrahlten Lichtes zu bestimmen, ist dies nach der Quantentheorie zurzeit nicht möglich, da ja die Natur des Emissionsaktes noch nicht aufgeklärt ist. Bohr hat nun bemerkt, daß die Frequenzberechnungen nach der Quantentheorie für große Quantenzahlen in die der klassischen Elektrodynamik übergehen, wie es ja auch von vornherein verlangt werden muß. Für kleinere Quantenzahlen wird die Divergenz beider Methoden immer größer und größer. Bohr behauptet nun, daß auch für kleine Quantenzahlen, wenn schon nicht quantitativ, so doch qualitativ zwischen beiden Anschauungsweisen Übereinstimmung besteht, insbesondere, was den Polarisationszustand, die Intensität, Richtung usw. der ausgesandten Strahlung betrifft. Dieses Prinzip bezeichnet er als

„Korrespondenzprinzip“. Indem er den klassischen Fourierzerlegungen der Elektronenbewegung die Quantenübergänge nach der Quantentheorie korrespondenzmäßig zuordnet, gelingt es ihm, auch die Sommerfeld-Epsteinschen Auswahlprinzipien von diesem einheitlichen Standpunkt aus abzuleiten, ebenso die Intensitäts- und Polarisationsregeln, und schließlich ist es ihm auf Grund dieses Prinzips gelungen, allgemeine Angaben über den allmählichen Aufbau der Atome im periodischen System der Elemente zu machen und damit eine Erklärung der chemischen Eigenschaften auf Grund des Atombaus zu geben, ein Gebiet, auf dem schon früher Kossel erfolgreich gearbeitet hat. (Vgl. E. Buchwald, Das Korrespondenzprinzip, Sammlung Vieweg Nr. 67.) Trotz dieser Erfolge muß man zugeben, daß das Korrespondenzprinzip doch nur eine Notbrücke ist, die über den tiefen Abgrund zwischen klassischer und Quantentheorie geschlagen ist. Diesen Abgrund auszufüllen und so die Weiterentwicklung der physikalischen Theorie auf eine feste Basis zu stellen, wird wohl die Aufgabe der nächsten Zukunft sein. Sehr vielversprechende Ansätze in diesem Sinne sind in letzter Zeit von Heisenberg, *Zeitschr. f. Phys.* **33**, 879, 1925, und von Born und Jordan, *Zeitschr. f. Phys.* **34**, 858, 1925, gemacht worden.

Namenregister.

Amagat 187, 194, 196.
Andrews 186, 187, 196.
Anthony 569.
Aston 569.

Back 603.

Baly und Donnan 420.

Bannawitz 381.

Barkla 597.

Bartoli 496.

Bauer und Moulin 470.

Behn 420.

Bell 579.

Bernoulli, Daniel 17.

Berthelot 196, 208, 209.

Berthelot und Ogier 260.

Bestelmeyer 363, 601.

Bielz 571.

Birge 477.

Blake und Duane 491.

Bodenstein 593.

Bohr 289, 386, 491, 532,

564, 565, 570, 587, 590,

593, 594, 595, 600, 603.

Boltzmann 18, 20, 73, 126,

173, 251, 253, 254, 255,

265, 312, 324, 345, 349,

377, 384, 422, 469, 571,

573, 574, 576, 580, 582,

587, 589.

Born 569, 570, 587, 598,

600, 604.

Born und Bormann 571.

Born und Karman 517.

Bothe 592.

Boyle 151, 153.

Brackett 496.

Bragg, W. H. 507, 517, 570.

Bragg, W. L. 423, 507, 517.

Breitenbach 362, 363, 367.

Brillouin 354.

Brody 598, 599.

Brönsted 586.

Bryan 431.

Buchwald 604.

Bunsen 158, 577.

Burbury 21, 74.

Burger 600.

Burgers 531, 540.

Cabrera 588, 602.

Cailletet und Mathias 420,
580.

Callendar 15, 176, 179.

Capstick 246, 247.

Cardoso 579.

Carnot 236.

Chapman 279, 316, 351,

352, 364, 365, 366, 380,

384, 402, 403, 404, 405,

406, 407, 409, 410, 412,

418, 433, 434.

Chapman und Hainsworth
412.

Chappuis 176.

Claude 433.

Clausius 18, 167, 185, 195,
579.

Coblentz 470, 477, 486, 589.

Compton 591, 592.

Conrau 374, 379.

Coster 597, 601.

Crommalin 194, 584.

Crookes 354.

Cunningham 574.

Cuthbertson und Metcalfe
422.

Dalton 151.

Dauvillier 593.

De Bort 429.

Debye 508, 570, 574, 583,
587, 591, 592, 597, 598.

Dember 588.

Dempster 569.

Deutsch 406.

Deville und Troost 255.

Dewar 209, 419, 420.

Dieterici 205.

Dines 427, 430.

Dittenberger 382.

Dootson 413.

Dorsay 589.

Dorsman 208, 354, 364, 579.

Drude 384.

Duane 491.

Dulong und Petit 508.

Donoyer 5.

Eggert 593.

Ehrenfest 531, 532, 574, 599.

Ehrenhaft 575.

Einstein 484, 490, 516, 519,

524, 531, 569, 573, 574,

575, 582, 588, 591, 592,

599.

Elliot und Mason 413.

Enskog 291, 293, 365, 366,

381, 405, 406, 409, 410,

412.

Epstein 539, 556, 562, 563,

564, 574, 575, 600, 604.

Eucken 245, 381, 382, 383,

418, 419, 584, 597.

Evans, E. J. 497.

Ewald 570.

Fabry und Buisson 554.

Fletcher 12.

Fowler 499.

Franck, J. 572, 595, 596.

Frank, Ph. 588.

- Frankland 427.
 Füchtbauer 596.
 Fürth 569, 573, 576, 581,
 582, 583, 588.
- Gaede** 574.
 Gassendi 16, 17.
 Gay-Lussac 161.
 Gehlhoff 584.
 Gehrcke 601.
 Geiger 592.
 Gerlach 570, 589, 590, 602.
 Gibbs, Williard 233, 255,
 573.
 Giebe 571, 589.
 Gold 427, 429.
 Goetze 595.
 Graham 157, 367.
 Grüneisen 571, 589.
 Grotrian 595.
 Günther 583.
- de **Haas-Lorentz** 569.
 Hainsworth, Chapman und
 412.
 Hanle 596.
 Hann 433.
 Hansen 601.
 Harkins 569, 585.
 Hauer 522.
 Heisenberg 604.
 Henning 571, 578, 593.
 Herapath 18.
 Hercus und Laby 381.
 Hertz, G. 572, 595.
 Hertz, H. 488.
 Hertz, P. 573, 574.
 Hertzfeld' 520, 521, 522,
 573, 579, 586.
 Hettner 575.
 Heuse 571, 578.
 Hevesy 586.
 Hilbert 405, 582.
 Holborn und Henning 242.
 Holst 208.
 Hooke 17.
 Hopf 589.
 Hughes 489.
 Hull 491.
 Humphreys 433.
- Ibbs** 413.
 Jackmann 406.
- Jäger 256, 575, 583, 584.
 Jäger und Diesselhorst 387,
 521, 522.
 Joffe 591.
 Jones, J. E. 440.
 Jordan 604.
 Joule 18, 161.
- Kadesch** 593.
 Kamerlingh Onnes 162,
 180, 192, 193, 194, 195,
 208, 209, 354, 363, 364,
 388, 420, 515, 583, 584.
 Keesom 162, 173, 187, 208,
 209, 515, 518, 578, 582,
 587, 588.
 Kelvin, Lord 19, 161, 231,
 408.
 Kia-Lok Yen 367.
 King 379.
 Kirchoff 18, 74.
 Klemenčič 422.
 Knietsch 420.
 Knudsen 150, 574, 575, 577,
 583, 584.
 Koch 240, 241.
 Königsberger 520.
 Kossel 596, 604.
 Kramers 600.
 Kratzer 597.
 Kretschmann 599.
 Krönig 18.
 Krüger 597.
 Kuenen 366, 400.
 Kundt und Warburg 242.
 Kurlbaum 470.
- Ladenburg** 489, 590.
 Landé 603.
 Langevin 402, 404, 574, 603.
 Langmuir 574, 575.
 Larmor 603.
 Laski 575, 598.
 Lau 601.
 Laue 570, 576, 592, 599.
 Ledou-Lebard 593.
 Leduc 176.
 Lees 387, 521.
 Lenard 489, 572, 574.
 Lenz 519.
 Leslie 158.
 Lienhop 489.
- Lindemann 508, 519.
 Lionville 94.
 Lonius 406.
 Lorentz 18, 73, 280, 289,
 291, 386, 466, 486, 519,
 603.
 Lorenz, R. 569, 585.
 Loschmidt 408, 409, 570,
 586.
 Lyman 497.
- Masson**, Elliot und 413.
 Mathias 209, 580.
 Mattauch 575.
 Maxwell 10, 18, 72, 73,
 125, 126, 127, 131, 141,
 142, 143, 170, 185, 233,
 272, 279, 294, 352, 365,
 366, 400, 401, 402, 587.
- Mecke 597.
 Meissner, K. 584, 585, 599.
 Merton 554.
 Meyer, K. 579.
 Meyer 74, 326, 353, 369,
 378, 389.
 Michel 476, 590.
 Michelson 470, 554.
 Millikan 11, 12, 470, 490,
 575.
 Milne 433, 440, 444.
 Minkowski 572.
 Mises 574, 588.
 Moissan 433.
 Moseley 500.
 Mullikan 569, 585.
- Natanson** 251, 252.
 Naumann 246.
 Nernst 476, 508, 516, 519,
 583, 589, 599.
 Neumann 256.
 Nicholson 493.
 Niemeyer 242.
 Noddack 593.
- Olzewski** 209.
 Onnes Kamerlingh siehe
 Kamerlingh Onnes.
 Ornstein 581, 582, 592.
- Paschen** 496, 498, 553,
 555, 594, 595.
 Patterson 208.

- Pauli 592.
 Perrin 12, 569, 575.
 Pickering 497.
 Pidduck 405, 409.
 Pier 382.
 Pirogoff 74.
 Planck 10, 476, 479, 523,
 566, 573, 575, 588, 589,
 590.
 Pohl und Pringsheim 489.
 Poincaré 87, 312, 481, 572.
 Pringsheim 596.
 Puluj 367.

R
 Raman 588.
 Ramsauer 572.
 Ramsay 194, 242, 420, 433.
 — und Travers 420.
 Rankine 260, 363, 367.
 Raveau 192.
 Rayleigh, Lord 18, 126,
 131, 132, 242, 361, 363,
 458, 588.
 Regnault 161, 176, 179.
 Reiche 597, 599.
 Reynolds, Osborne 159.
 Richardson 12, 153, 289,
 386.
 — und Compton 489.
 Richter 519.
 Riecke 576.
 Ritz 595.
 Roche 431.
 Rosa 589.
 Rose-Innes 180.
 Rosenthal 574.
 Rubens 476, 598.
 — und Michel 476.
 Rubinovicz 575.

 Russel 442.
 Rutherford 492.

S
 Sabine 593.
 Sackur 599.
 Sarrau 196.
 Schäfer 598.
 Scheel und Heuse 242.
 Scherrer 570, 599.
 Schidlof 599.
 Schott 584.
 Schmidt, R. 406, 407.
 Schmitt, K. 363, 364, 367.
 Schrödinger 592, 597, 599.
 Schultze 357, 367.
 Schwarze 381, 382.
 Schwarzschild 600.
 Siegbahn 596.
 Simon 592.
 Smekal 601.
 Smoluchowski 569, 572,
 574, 575, 577, 579, 581,
 582, 583, 588.
 Sommerfeld 375, 540, 544,
 553, 554, 555, 566, 570,
 582, 587, 591, 593, 595,
 597, 600, 601, 604.
 Sponer 572.
 Stark 556.
 Stefan 377, 378, 400, 401,
 469, 585.
 Stern 569, 570, 576, 590,
 602.
 Stokes 352.
 Strecker 246.
 Sutherland 361, 362, 363,
 364.
 Svedberg 569.
 Swann 242, 386.

T
 Tait 17, 49, 324, 349, 379,
 Taylor 485.
 Tetrode 518, 519.
 Thirring 517.
 Thomson, J. J. 246, 251.
 Travers 420, 422.
 Trkal 599.

V
 Valentiner 470.
 Van der Waals 18, 162, 163,
 179, 180.
 Van 't Hoff 575.
 Vegard 587, 588.
 Vogel 364, 367, 382.

W
 Wagner, E. 593.
 Warburg 354, 570, 593.
 Waterston 18, 125.
 Weber, S. 354, 363.
 Wegener 433.
 Weigert 593.
 Weiss, P. 602.
 Wentzel, G. 592, 601.
 Westgren 570, 575.
 Weyl 451.
 Wien, W. 389, 470, 522,
 589.
 Wilson 592.
 Winkelmann 382.
 Witkowski 209.
 Wood, R. W. 151, 499, 574,
 575, 596.
 Wüllner 382.

Y
 Young, S. 194, 207, 208.

Z
 Zermelo 572.
 Zernike 581, 582, 588.
 Zeuner 260.
 Zwicky 578.

Sachregister.

- α -Koeffizient von van der Waals 166, 178, 189, 205, 223, 579.
Absoluter Nullpunkt der Temperatur 15.
Absorptionsspektren 499.
Adiabatische Bewegung 237, 300, 313, 425.
— — (Strahlung) 471.
— Invarianten 529.
Aerostatik 424.
Akkommodationskoeffizient 575.
Angeregte Atome 595.
Annahme der molekularen Unordnung 23, 71, 76, 134, 142.
Anzahl der Moleküle pro cm^3 12, 16.
Assoziation, molekulare 119, 247.
Äther, statistische Mechanik des 445, 479.
Atmosphäre, Aufbau der Erd- 432.
—, äußere der Erde 428, 432.
—, Gleichgewicht der Erd- 424.
—, Größe des Verlustes der 436.
—, eines rotierenden Planeten 430.
—, Strahlung der 429.
Atmosphären der Planeten im Sonnensystem 442.
Atom, Radius des 432, 586, 587.
—, Struktur des 491.
Atom-dissoziation 119, 261.
— -strahlen 569, 570.
— -theorie 16.
— -wärme der festen Körper 508.
Ausgeartete Systeme 600.
Ausgleich der Temperatur 146, 229, 230.
Ausströmung von Gasen 156.
Auswahlprinzip 604.
- Avogadrosches Gesetz 11, 151, 258.
Avogadrosche Zahl (s. Loschmidtsche Zahl).
- b -Koeffizient von van der Waals 165, 174, 179, 188, 205, 223, 579.
Balmerreihe des Wasserstoffs 495, 497, 553, 555.
Bandenspektren 501, 597.
Bandkanten 596.
Begrenzung, Einfluß der — auf das Verteilungsgesetz 37.
—, Dichte an der, verursacht durch die Kohäsion 203.
Beziehung zwischen Geschwindigkeits- und Lagekoordinaten:
Annahme des Fehlens einer Beziehung in der statistischen Methode 24, 73.
Berechtigung dafür 83.
— zwischen Komponenten der Geschwindigkeit:
Annahme des Fehlens derselben durch Maxwell 73.
Berechtigung dafür 36.
Bogenspektren 594.
Boltzmannsche Gleichung 264.
— Konstante 576.
Boltzmannsches Theorem 573.
Boylesches Gesetz 151, 152, 170.
— —, Abweichungen vom 161, 416 (siehe auch unter Druck).
Brownische Bewegung 1, 12, 459, 569, 582.
— — im Strahlungsfeld 589.
Bunsensches Ausströmungsgesetz 577.

- Carnotsches Gesetz** ($C_p - C_v$) 236.
Charakteristische Gleichung eines Gases 190.
Charlessches Gesetz 151, 152, 258.
Chemische Affinität, Größe der 249, 262.
Clausius, Zustandsgleichung von 195.
 —, **Virial von** 168.
Compton-Effekt 591, 592.
- Dalton'sches Gesetz des Druckes** 151, 152.
 — — — **Aufbaues der Atmosphäre** 424.
Dämon, sortierender von Maxwell 233.
Dampf 5, 258.
 —, **überhitzter** 184.
Diamagnetismus 603.
Dichte, exakte Definition der 20.
 —, **im festen und flüssigen Zustand** 419.
Dichteschwankungen 572.
Dielektrika 574.
Dieterici, Zustandsgleichung von 205.
Diffusion von Gasen, 13. Kap., 9, 264, 290, 313, 389.
 — — — (numerische Werte) 407, 409, 411.
 — — —, **thermische** 411.
 —, **Trennung von Gasgemischen durch** 585.
Dipole 578.
Diskontinuierliche Bewegung nach der Quantentheorie 481, 483, 524, 525.
Dissoziation 119, 251, 261.
Druck in einem Gase 8, 6. Kap.
 —, **Berechnung des:**
 in einem ruhenden Gase 18, 147, 167, 197, 218, 258, 518.
 in einem bewegten Gase 216, 285.
 — **-koeffizient eines Gases** 175.
 —, **physikalische Deutung des** 8, 170, 216, 258.
Dubletts in den Röntgenspektren 601.
Durchmesser der Moleküle (siehe Größe).
Dynamik der molekularen Zusammenstöße (siehe Zusammenstöße).
- $e^{-h\nu}$ -Theorem** 574.
Effektive Molekulardichte 82, 203.
Einatomige Gase 241, 243, 380, 381, 504.
- Elastischer fester Körper, Freiheitsgrade eines** 445.
 — — —, **Energie eines** 507, 515.
Elektrische Leitung 288, 384, 519.
Elektron, Ladung des 11.
Elektronen in einem festen Körper 384, 388, 519, 522.
 —, **Druck in einem festen Körper** 152.
 — **-stöße** 595.
 —, **Strahlung von** 465.
 —, **Verlust von, aus der Atmosphäre** 445.
Energieniveaus des Atoms 595.
Entartung der Gase 599.
Entropie 101, 226, 229.
 — **der Strahlung** 468, 472.
Ergodenhypothese von Maxwell 131, 574.
 —, **Beziehung der, zur Annahme der molekularen Unordnung** 142.
 „**Erlaubte**“ **Bewegungen** 525.
- Fehlerfunktion** 45.
Feine Entropie 581.
Feinstruktur der Spektrallinien 540, 552, 600.
Fester Körper, spezifische Wärme eines 507.
 — **Zustand** 2, 508, 518, 519.
Fluoreszenz 596.
Flüssiger Zustand 4, 184.
Flüssigkeit, überhitzte 185.
Freie Elektronen in einem festen Körper 152, 384, 388, 519, 522.
Freie Weglängen 5, 10. Kap., 571, 572.
 — —, **Berechnung der** 46, 317, 320.
 — —, **numerische Werte** 14, 327, 415.
Freiheitsgrade 86, 600.
 — **eines Moleküls** 241, 262.
 — — **kontinuierlichen Mediums** 445, 509.
Funkenspektren 594.
- Gas thermometer** 175.
Gasförmiges Medium, statistische Mechanik eines 50, 444.
 — —, **Energie eines** 451, 453, 518.
Gasgemisch, Diffusion in einem 394, 405.
 —, **Druck in einem** 117.

- Gasgemisch, Persistenz der Geschwindigkeiten in einem 336, 397.
 —, Verteilungsgesetz in einem 148, 151.
 —, Viskosität in einem 365.
- Gasmoleküle, Anzahl der pro cm^3 11.
 —, Größe der (s. a. unter Größe) 13, 366, 14. Kap.
 —, Geschwindigkeit der 12, 153.
 —, Masse der 12.
- Gerader Durchmesser, Gesetz des 580.
- Geschwindigkeit der Moleküle, Gesetz der Verteilung der (siehe Verteilungsgesetz).
 —, Gesetz der Verteilung, numerische Werte 154.
 — des Schalles 156, 238.
 —, Persistenz der 331, 349, 380, 396, 397.
- Gleichverteilung der Energie 104, 114, 143, 145, 455, 518.
- Glühelctronen 576.
- Grobe Entropie 580.
- Größe der Moleküle, 14. Kap.
 — — —, Bestimmungen der:
 Aus dem Koeffizienten b 180, 416.
 Aus der Wärmeleitung 415.
 Aus den Dichten im festen und flüssigen Zustand 419.
 Aus der Dielektrizitätskonstanten 421.
 Aus der Diffusion 411, 416.
 Aus der Viskosität 366, 416.
 — — —, Abhängigkeit von der Temperatur 359, 361, 417, 421.
- H**-Theorem 30, 83, 138, 572.
 —, Beziehung zu dem Satze von der Zunahme der Entropie 230.
- h -Plancksche Konstante 476, 478, 490, 491, 589, 590.
- Heliumatom 244.
- Heliumspektrum 496, 498, 552, 555.
- Himmelsblau, Theorie des 588.
- Historische Bemerkungen:
 Atomtheorie und Heranwachsen der kinetischen Theorie 16.
 Geschwindigkeitsverteilungsgesetz 72.
 Gleichverteilungsgesetz der Energie 125.
- Hydrodynamische Gleichungen eines Gases 211, 212.
 — Theorie 42.
- I**deales Gas 147, 152, 180.
- Innere Energie von Atomen und Molekülen 236, 262, 377, 503.
- Interferenz von Lichtquanten 592.
- Inversion der atmosphärischen Temperatur 429.
- Inversionstemperatur des Joule-Thomson-effektes 577.
- Joule-Thomson-effekt 161.
- Irreversibilität der Bewegung, scheinbare 49, 84, 230.
- Isothermen 180 ff., 192, 207.
 — (experimentell) CO_2 186, 196.
 — — von Isopentan 208.
- Isotherme Schichten der Atmosphäre 429.
- Isotope Elemente 569, 585.
 — —, Trennung der 585.
- K**alorimetrie 234, 239, 260, 503 (siehe auch unter spezifische Wärme).
- Kanonische Gesamtheit 573.
- Kohäsion 2, 247, 258.
 — in Gasen 160, 174, 203, 221, 247, 258.
- Kohlendioxyd, Isothermen von 186, 196.
- Kolloide Lösungen 573.
- Kondensationsgeschwindigkeit 585.
- Konservatives System, Endzustand eines 97.
- Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes 162, 184, 256.
- Kontinuitätsgleichung, hydrodynamische 212, 296.
- Kontinuierliches Medium, Dynamik eines (16. Kap.), 508.
 — —, spezifische Wärme eines 458, 508.
- Konvektives Gleichgewicht der Atmosphäre 425.
- Korrespondenzprinzip 603.
- Korrespondierende Zustände, Gesetz der (siehe übereinstimmende Zustände).
- Kraftgesetz zwischen den Molekülen:
 μr^{-5} (9. Kap.), 279, 303, 367.
 μr^{-s} 173, 272, 316, 358, 364, 380, 404.
 Numerische Werte von s 361.

- Kristallgitter, Dynamik der** 587.
Kritischer Druck 188, 206.
 — Punkt 188, 191, 206, 209, 257.
Kritische Temperatur 184, 187, 206, 257, 579.
Kritisches Volumen 188, 206, 209.
- Lagekoordinaten** (siehe Verteilungsgesetz).
Leitung von Elektrizität (siehe elektrische Leitung).
 — — **Wärme** (siehe Wärmeleitung).
Leitfähigkeit, Verhältnis der — für Wärme und Elektrizität 289, 386, 521.
Lichtquanten, Theorie der 484, 591, 592, 593.
 —, **Beweise für die** 591, 592.
Linienpektren, Bohrsche Theorie der 491.
Liouvillescher Satz 94.
Loschmidtsche Zahl 11, 12, 570.
Ludwig-Soret'sches Phänomen 586.
Luft, Konstitution der 433.
 —, **Verhältnis der spezifischen Wärmen der** 241.
- Magnetonentheorie** 602.
Manometer von Kundsen 584.
Mars, Atmosphäre des 442.
Masse der Moleküle 12.
Massenbewegung und Molekularbewegung 40.
 —, **Gleichungen der** 210, 212.
Maxwell-Boltzmann'sches Gesetz 574.
Mechanisches Wärmeäquivalent 15, 571.
Mechanismus der Strahlung 483.
Metalle, Elektronentheorie der 152, 384, 388, 519.
Mikrokanonische Gesamtheit 573.
Mischung von Gasen (siehe Gasgemisch).
Mittlere freie Weglänge (siehe freie Weglänge).
Molekulare Unordnung 23, 70, 76, 134, 141.
Moleküle eines Gases (siehe Gasmoleküle).
Momentoide 127.
Mond, Fehlen einer Atmosphäre auf dem 443.
- Nadelstrahlung** 591.
Nicht-konservative Systeme 93.
Niedrige Temperaturen, Erscheinungen bei:
 Elektrische Leitung 388, 522.
 Spezifische Wärme der festen Körper 507.
 Spezifische Wärme der Gase 241, 245, 504.
Nordlicht, Spektrum des — in verschiedenen Höhen der Atmosphäre 587, 588.
Normaleigenschaften, Definition 97.
Normalzustand 70, 95, 97.
Nullpunkt, absoluter der Temperatur 15.
- Obere Atmosphäre** 428.
Opaleszenz, kritische von Gasen und Flüssigkeiten 581.
Osmotischer Druck 575.
- Persistenz der Geschwindigkeiten** 331, 349, 380, 396, 397, 582.
Phasenraum 50, 89, 135, 200, 480, 529.
Photochemisches Äquivalenzgesetz 593.
Photoelektrischer Effekt 488, 593.
Plancksche Theorie der Strahlung 476, 479, 590 (siehe auch Quantentheorie).
Plancksches Strahlungsgesetz 476, 589.
Planetenatmosphären 430, 435, 442.
 —, **Verlust der** 436.
- Quadrupolmoleküle** 578.
Quanten der Energie 483.
 — **des Lichtes** (siehe Lichtquanten).
Quantendynamik 244, 522.
Quantentheorie (17., 18. Kap.), 10, 19, 478.
 —, **physikalische Grundlagen der** 484.
Quantenzustände 594, 595.
Quasiergodenhypothese 574.
- Radiometer, Theorie des** 575.
Radius der Moleküle (siehe Größe).
Rayleigh'sches Gesetz 365, 588.
Reduzierte Zustandsgleichung 189, 207.
Reflexion der Gasmoleküle von einer festen Wand 574, 575.
Relativitätszerlegung der Spektrallinien 601.

Relaxationszeit 308, 311.
 Resonanzspektrum 596.
 Resonatoren, Strahlung von elektrischen 461.
 —, in der Planckschen Strahlungstheorie 479, 518.
 Reststrahlen 598.
 Richtungsquantelung 590, 602.
 Ritzsches Kombinationsprinzip 495.
 Röntgenspekten 491, 500, 555, 565, 593, 596, 601.
 Rotationsenergie der Moleküle und Atome 243, 245, 501, 504, 505, 597.
 Rotierendes Gas, Gleichgewicht in einem 115, 432.
 Rotierender Planet, Atmosphäre eines 432.
 Rydbergsche Konstante 495, 498, 553.
Schall, Ausbreitung des 155, 238.
 —, Geschwindigkeit des 156, 238.
 Schwarmbildung der Moleküle 256, 259, 581.
 Selbstdiffusion eines Gases, 394, 404, 408.
 Siedepunkt, Theorie des 185, 257.
 Spannungen in einem Gase 216, 285.
 Spektren der Atome 495, 540.
 Spektroskopie 495, 540.
 Spezifische Wärmen eines festen Körpers 507.
 — — — Gases 234, 504, 597.
 — — — kontinuierlichen Mediums 458, 508.
 — — — bei konstantem Drucke 235, 239, 260.
 — — — — (numerische Werte) 242.
 — — — — Volumen 235, 239, 243, 260.
 — — — tiefen Temperaturen 241, 245, 504.
 — —, Verhältnis der 18, 237, 241.
 — —, — — (numerische Werte) 242.
 Starkeffekt 546, 556, 564.
 Statistische Mechanik 50, 88, 452.
 — Methode 22, 142.
 — —, Unzulänglichkeit der 143.
 Stefansches Gesetz 468.
 Stirlingscher Satz 59.
 Störungstheorie, Anwendung der — auf die Atome 600.
 Strahlung, atmosphärische 429.
 —, des schwarzen Körpers 467.
 —, Thermodynamik der 467.

Strahlung von Atomen 494.
 — — freien Elektronen 465.
 — — Resonatoren 461.
 Strahlungsformeln von Planck 476, 589.
 Struktur der Atome 491.
 — — Moleküle 242, 262, 506, 515.
 Supraleitung 584, 585.
 Sutherlandsche Formel 361, 421, 583.

Temperatur 101, 143.
 —, absoluter Nullpunkt der 15.
 —, Ausgleich der 146, 229, 230.
 —, Inversion (atmosphärische) der 429.
 —, thermodynamische 101.
 Thermische Diffusion 411, 586.
 — Ausströmung 158.
 — Molekularströmung 577.
 Thermodynamik 101, 224.
 — der Strahlung 467.
 —, 2. Hauptsatz der 102, 226, 468, 475.
 Transportgleichungen von Boltzmann 264, 582.
 — — Maxwell 294.
 Trübe Medien, Optik der 588.

Übereinstimmende Zustände, Gesetz der 190, 191, 196.
 Überhitzte Flüssigkeit 185.
 Ultrarote Eigenschwingungen 598.
 Unordnung, molekulare 23, 70, 76, 134, 141.
 Unterkühlter Dampf 185.

Van der Waalssche Gleichung 162, 175, 188, 190, 193, 194, 195, 205.
 Verdampfungsgeschwindigkeit 585.
 Verlust der Planetenatmosphären 436.
 Verschiebungsgesetz von Wien 480.
 Verteilungsgesetz, Definition des 22.
 — der Geschwindigkeiten beim Stoß 328.
 — — Koordinaten (Lage) 58, 109, 114, 128, 453.
 — — (Geschwindigkeit) 7, 40, 65, 72, 75, 114, 128, 145, 456, 518.
 — — —, wenn das Gas sich nicht im stationären Zustand befindet 263, 278.
 — — Relativgeschwindigkeiten beim Stoß 47.
 Virial 168.

- Viskosität von Gasen (11. Kap.), 43, 264, 284, 309, 312, 340, 583.
 — — — bei kleinen Drucken 354.
 — — —, Änderung mit der Dichte 352.
 — — —, — — — Temperatur 355.
 — — Gasgemischen 365, 584.
 Volumkoeffizient eines Gases 177.
- W**ahrscheinlichkeitsintegral 45.
- Wärme, Leitung der (siehe Wärmeleitung).
 —, mechanische Natur der 1, 6, 70, 517.
 —, mechanisches Äquivalent der 15, 571.
 —, spezifische (s. spezifische Wärme).
- Wärmeleitung in einem festen Körper 288, 384, 520.
 — — — Gase (12. Kap.), 263, 286, 311, 313, 368, 584.
- Wasserstoffspektrum 495, 498, 552.
- Widerstandsgesetz kleiner Kugeln in Gasen 575.
- Wiedemann-Franz'sches Gesetz 386.
- Wiederkehrsatze von Poincaré 572.
- Wiensches Strahlungsgesetz 589.
 — Verschiebungsgesetz 480.
- X**-Strahlen (siehe Röntgenstrahlen).
- Z**eemaneffekt 546, 564.
- Zerstreuung der Energie 10, 43, 94.
 — — Planetenatmosphären 436.
- Zusammenstöße in der äußeren Atmosphäre 435.
 — — einem Gase:
 Anzahl der 14, 46, 330.
 Dynamik der 25, 272, 331, 339, 355.
 Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten 328.
 Verteilungsgesetz der Relativgeschwindigkeiten 47.
- zwischen elastischen Kugeln 25, 332.
 — — Molekülen mit dem Gesetz $\mu_1 - s$ 272, 358.
- Zustandsfläche von Smoluchowski 579.
- Zustandsgleichungen 189, 192, 195, 205.

Druckfehler und Verbesserungen.

- Seite 77, Überschrift soll heißen: Molekulare Unordnung.
„ 99, „ „ „ Normalverteilung der Energie.
„ 142, „ „ „ Temperatur, Druck usw.
„ 148, Zeile 3 von oben: statt $\frac{1}{2} h \frac{1}{2h}$.
„ 148, Zeile 8 von unten: statt „ausrechnen“ „ableiten“.
„ 151, Zeile 1 von oben: statt „man“ „er“.
„ 151, Zeile 2 von oben: zu dem Worte „hat“ ¹⁾.
„ 151, Zeile 4 von oben: zu dem Worte „Wood“ ²⁾.
„ 151, Anmerkung ¹⁾ soll lauten: Ann. d. Phys. 48, 1113 (1915).
„ 151, Anmerkung ²⁾ statt Anmerkung ¹⁾.
„ 246, In Fußnote 3 soll es heißen: ³⁾ an Stelle von ²⁾.
„ 295, Zeile 13 von unten in der Formel soll es heißen:
$$\frac{dv}{dt} \text{ anstatt } \frac{dv}{\partial t}.$$

„ 301, Zeile 2 von unten, hinter dem = Zeichen soll stehen:
 $-qv$ anstatt $-\nu$.