

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Vorlesungen über theoretische Physik

Vorlesungen über Theorie der Wärme

Helmholtz, Hermann von

Leipzig, 1903

Dritter Theil. Theorien der molecularen Wärmebewegung

Dritter Theil.

Theorieen der molecularen Wärmebewegung.

Erster Abschnitt.

Die Wärmebewegung betrachtet als cyklische Bewegung.

Erstes Kapitel.

Recapitulation und Erweiterung von Principien der Mechanik.

§ 79. Ableitung des Hamilton'schen Principis für ein System, auf das äußere Kräfte wirken.

Zunächst soll gezeigt werden, daß die besondere Eigenthümlichkeit der Wärmeenergie, nämlich die beschränkte Verwandelbarkeit (§ 59) ihre Analogie findet in dem allgemeinen Verhalten solcher mechanischer Systeme, in denen eine innere Bewegung vorkommt, die dauernd vor sich geht, und die zwar beeinflusst werden kann, aber nicht nothwendig in allen Fällen beeinflusst werden muß durch von außen hinzutretende und langsam verlaufende Aenderung in der Gesamtgestaltung des Systems. Eine solche innere Bewegung ist z. B. vorhanden bei einem rotirenden Kreisel, und es ist aus den Experimentalvorlesungen bekannt, daß ein solcher in der That in vielen Beziehungen gewisse Abweichungen seines mechanischen Verhaltens zeigt, die bei nicht erkannter Rotation sehr räthselhaft erscheinen würden. Die Wärmebewegung der Molekeln eines Körpers ist auch eine solche fortlaufende innere Bewegung, und wir werden sehen, daß die Besonderheiten der Wärmebewegung von ganz derselben Art sind wie bei den mechanischen Systemen mit inneren nur beschränkt zugänglichen Bewegungen. Um dies zu erkennen, wollen wir zuvor kurz einige Gleichungen der Mechanik recapituliren.

Wir nehmen ein System von Massenpunkten an. Die Masse des a ten Punktes sei m_a , seine Coordinaten x_a, y_a, z_a . Die Kräfte, die auf die Systempunkte wirken, sollen zum Theil ein Potential haben, d. h. es sollen „conservative“ Kräfte sein, die dargestellt werden können als die (negativen) partiellen Differentialquotienten $-\frac{\partial \Phi}{\partial x_a}$ u. s. w. einer Function Φ der Coordinaten, welche Function die potentielle Energie dieser inneren Systemkräfte ausdrückt. Daneben sollen aber auch noch äussere Kräfte $X_a \dots$ wirken, die kein Potential haben, sondern etwa von der Zeit abhängig sind; auf ihre Natur werden wir später näher eingehen. Die NEWTON'schen Bewegungsgleichungen des Systems sind dann: ¹⁾

$$m_a \frac{d^2 x_a}{dt^2} = X_a - \frac{\partial \Phi}{\partial x_a} \quad (1)$$

wo die entsprechenden Gleichungen für alle Coordinaten aller Punkte zu bilden sind. Das ganze System dieser Gleichungen können wir zusammenfassen, indem wir sie alle addiren, nachdem wir jede einzelne mit der „virtuellen Verrückung“ δx_a des a ten Punktes in der x -Richtung multiplicirt haben, d. h. mit einer gedachten sehr kleinen Verrückung, die vollkommen beliebig sein kann, wenn sie nur mit den etwaigen Bedingungen, denen die Punkte unterworfen sind, verträglich ist. Durch diese Zusammenfassung erhalten wir die Gleichung:

$$\sum_a \left\{ m_a \frac{d^2 x_a}{dt^2} - \left(X_a - \frac{\partial \Phi}{\partial x_a} \right) \right\} \delta x_a = 0 \quad (2)$$

Diese Gleichung, die eine Form des D'ALEMBERT'schen Principis darstellt, wollen wir mehrfach umgestalten. Wir setzen fest, daß die δx_a zu verschiedenen Zeiten so gewählt werden, daß sie continuirliche differenzirbare Functionen der Zeit seien. ²⁾ Dann ist:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx_a}{dt} \delta x_a \right) = \frac{d^2 x_a}{dt^2} \cdot \delta x_a + \frac{dx_a}{dt} \cdot \frac{d \delta x_a}{dt}$$

¹⁾ Wenn die Coordinaten der Punkte Bedingungsgleichungen $\chi = \text{const.}$, $\psi = \text{const.} \dots$ unterworfen sind, würden auf der rechten Seite noch Glieder von der Form $\lambda \frac{\partial \chi}{\partial x_a} + \mu \frac{\partial \psi}{\partial x_a} + \dots$ hinzutreten; siehe hierüber Bd. I dieser Vorlesungen Gleichung (171) oder KIRCHHOFF's Mechanik 2. Vorl. Gl. 4. Beim Uebergang zur obigen Gleichung (2) verschwinden i. Allg. diese Glieder. A. d. H.

²⁾ Man kann diese Bedingung so veranschaulichen, daß man sagt, die gedachten Lagen ($x + \delta x_a$) sollen sich continuirlich ohne Ecken zu einer „virtuellen Bahn“ aneinander schliessen. A. d. H.

und es wird:

$$m_a \frac{d^2 x_a}{dt^2} \cdot \delta x_a = m_a \frac{d}{dt} \left(\frac{dx_a}{dt} \cdot \delta x_a \right) - m_a \frac{dx_a}{dt} \cdot \frac{d\delta x_a}{dt}$$

Ferner soll nun benutzt werden, daß die Operationen δ und d/dt mit einander vertauschbar sind.¹⁾ Das letzte Glied der rechten Seite der vorstehenden Gleichung wird dann:

$$m_a \cdot \frac{dx_a}{dt} \cdot \frac{d\delta x_a}{dt} = m_a \cdot \frac{dx_a}{dt} \cdot \delta \frac{dx_a}{dt} = \frac{m_a}{2} \cdot \delta \left(\frac{dx_a}{dt} \right)^2$$

und dies eingesetzt:

$$m_a \frac{d^2 x_a}{dt^2} \cdot \delta x_a = m_a \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{dx_a}{dt} \cdot \delta x_a \right) - \frac{m_a}{2} \delta \left(\frac{dx_a}{dt} \right)^2$$

In der Gleichung (2) kommt die Summe dieses Ausdruckes über alle Coordinaten aller Punkte vor. Führen wir die Bezeichnung:

$$\sum_a \left[\frac{m_a}{2} \left(\frac{dx_a}{dt} \right)^2 \right] = L$$

als „lebendige Kraft“ des Systems ein, so wird:

$$\sum_a m_a \cdot \frac{d^2 x_a}{dt^2} \cdot \delta x_a = \sum_a m_a \frac{d}{dt} \left(\frac{dx_a}{dt} \cdot \delta x_a \right) - \delta L$$

Ferner ist von den in (2) vorkommenden Summen:

$$\sum_a \frac{\partial \Phi}{\partial x_a} \cdot \delta x_a = \delta \Phi$$

da Φ nur Function der Coordinaten sein sollte. Unter Benutzung der beiden letzten Gleichungen vereinfacht sich daher (2) zu:

$$\frac{d}{dt} \sum_a m_a \cdot \frac{dx_a}{dt} \cdot \delta x_a - \delta L + \delta \Phi = \sum_a X_a \delta x_a \quad (3)$$

¹⁾ Dies kann so begründet werden, wie in der Variationsrechnung, wo die Variation δ als Differential nach einem Parameter einer Curvenschaar aufgefaßt wird. In unserem Falle wären zwei unendlich nahe benachbarte Curven: einerseits die thatsächliche Bahn, andererseits die „virtuelle“ Bahn; und δ bedeutet die Aenderungen beim Uebergange von jener zu dieser. Begrifflich bedeutet dann $\delta \frac{dx_a}{dt}$ die Zusatzgeschwindigkeit beim Uebergang von der thatsächlichen zur virtuellen Bewegung, und diese Zusatzgeschwindigkeit ist nichts anderes als die Differenz $\frac{d(x_a + \delta x_a)}{dt} - \frac{dx_a}{dt}$, also gleich $\frac{d\delta x_a}{dt}$, und in dieser Weise allgemein die Vertauschbarkeit der Operationen δ und d/dt ersichtlich aus der vollen Analogie der Variation δ mit der Bildung eines Differentials.

Wenn wir mit dt multipliciren und von einem Anfangswerth der Zeit t_0 bis zu einem Endwerth t_1 integriren, so läßt sich die Integration über das erste Glied der linken Seite ausführen und liefert:

$$\sum_a m_a \cdot \frac{\overset{t=t_1}{dx_a}}{\underset{t=t_0}{dt}} \cdot \delta x_a$$

Denken wir uns keine virtuellen Aenderungen an der Anfangs- und an der Endlage des Systems vorgenommen, so werden die virtuellen Verrückungen δx_a zu den Zeiten t_0 und t_1 gleich Null, und der vorstehende Ausdruck verschwindet. Von Gleichung (3) bleibt dann noch:

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} dt (\Phi - L) = \int_{t_0}^{t_1} dt \cdot \sum_a X_a \cdot \delta x_a \quad (4)$$

Dies ist eine besondere Form der zuerst von HAMILTON gegebenen Art der Zusammenfassung der sämtlichen Bewegungsgleichungen der Punkte eines Systems. Denn (4) enthält diese alle, wie wir erkennen werden; und zwar hat (4) zugleich noch den Vorteil unabhängig zu sein von der besonderen Wahl der Coordinaten und deren Form. Zwar sind wir ausgegangen von rechtwinkligen Coordinaten; aber zunächst sind die potentielle Energie Φ und die lebendige Kraft L Größen, die wir ebensogut in irgendwelcher anderer Art von Coordinaten angeben können, wenn diese nur genügen, die Lage aller Punkte des Systems vollständig zu bestimmen. Auf der rechten Seite von (4) tritt dann noch die Summe der sogenannten virtuellen Momente der nicht auf die potentielle Energie Φ der inneren Systemkräfte zurückführbaren, sondern willkürlich beschaffenen äußeren Kräfte auf. $\sum_a X_a \delta x_a$ ist die Arbeit dieser Kräfte; der Werth dieser Arbeit muß offenbar unabhängig sein von der Wahl der Coordinaten; dies soll auch noch durch allgemeinere Bezeichnung der letzteren ausgedrückt werden.

§ 80. Die erweiterten Bewegungsgleichungen nach Lagrange in Coordinaten beliebiger Art.

Es seien p_a irgendwelche von einander unabhängige Raumabmessungen, durch welche die Lage der Punkte vollständig bestimmt wird. Denselben virtuellen Verrückungen, deren Componenten die δx_a waren, sollen jetzt δp_a in Richtung der p_a ent-

sprechen. P_a seien in Richtung der p_a die Componenten der äußeren Kräfte, welche X_a in Richtung der x_a waren. Dann ist die Arbeit dieser Kräfte gleich $\sum_a P_a \delta p_a$, und nach dem Satz von der Erhaltung der Energie muß sein:

$$\sum_a P_a \delta p_a = \sum_a X_a \delta x_a$$

Dasselbe folgt auch aus dem Satz von den virtuellen Verrückungen; denn wenn das System der P_a dasjenige der X_a ersetzt, müssen die X_a und $-P_a$ einander (bei den gegebenen starren Verbindungen) das Gleichgewicht halten, also nach jenem Satz:

$$\sum_a (X_a \delta x_a - P_a \delta p_a) = 0$$

Bei Einführung der allgemeineren Raumabmessungen p_a würden wir mithin statt (4) zu schreiben haben:

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} dt \cdot (\Phi - L) = \int_{t_0}^{t_1} dt \cdot \sum_a P_a \cdot \delta p_a \quad (5)$$

Aus dieser Form des HAMILTON'schen Princips wollen wir jetzt die einzelnen Bewegungsgleichungen für die p_a ableiten. Da Φ nur Function der Coordinaten ist, ergibt sich ohne Weiteres:

$$\delta \Phi = \sum_a \frac{\partial \Phi}{\partial p_a} \delta p_a$$

wo Φ Function aller p_a :

$$\Phi = \Phi(p_a)$$

Der in (5) auftretende Ausdruck wird mithin:

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} dt \cdot \Phi = \int_{t_0}^{t_1} dt \cdot \delta \Phi = \int_{t_0}^{t_1} dt \cdot \sum_a \frac{\partial \Phi}{\partial p_a} \cdot \delta p_a \quad (6)$$

Etwas schwieriger ist der Ausdruck von L in den neuen p_a zu bilden. Es ist bei einer gedachten Umkehr der Coordinatentransformation irgend ein herausgegriffenes x_a Function der p :

$$x_a = f(p_c)$$

wo c der laufende Index der verschiedenen p -Variablen sei. Mithin ein herausgegriffenes:

$$\frac{dx_a}{dt} = \sum_c \frac{\partial x_a}{\partial p_c} \cdot \frac{dp_c}{dt}$$

Setzen wir zur Vereinfachung:

$$\frac{d p_c}{d t} = q_c$$

so wird:

$$\frac{d x_a}{d t} = \sum_c \frac{\partial x_a}{\partial p_c} \cdot q_c$$

mithin:

$$L = \sum_a \frac{m_a}{2} \left(\frac{d x_a}{d t} \right)^2 = \sum_a \frac{m_a}{2} \left(\sum_c \frac{\partial x_a}{\partial p_c} \cdot q_c \right)^2$$

Die Ausführung der Quadrirung würde, wie man sieht, zu dem Resultat führen, daß L eine homogene quadratische Function der q_c wird, deren Coefficienten Functionen der p sind, also:

$$L = \sum \frac{1}{2} A_{a,c} \cdot q_a \cdot q_c$$

$$A = f(p_a)$$

Nachdem wir uns dies klar gemacht haben, wollen wir bei der Bildung von δL unterscheiden die Abhängigkeit des L von den p (durch die Coefficienten A) und diejenige von den q und schreiben:

$$\begin{aligned} \delta L &= \sum \frac{\partial L}{\partial p_a} \cdot \delta p_a + \sum \frac{\partial L}{\partial q_a} \cdot \delta q_a \\ &= \sum \frac{\partial L}{\partial p_a} \cdot \delta p_a + \sum \frac{\partial L}{\partial q_a} \cdot \frac{d \delta p_a}{d t} \end{aligned}$$

Aus einem Grunde, den wir weiter unten erkennen werden, wollen wir statt des letzten Gliedes der rechten Seite setzen:

$$\frac{d}{d t} \sum \left(\frac{\partial L}{\partial q_a} \cdot \delta p_a \right) - \sum \delta p_a \cdot \frac{d}{d t} \left(\frac{\partial L}{\partial q_a} \right)$$

Führen wir dies ein, so wird:

$$\delta L = \sum \left[\frac{\partial L}{\partial p_a} - \frac{d}{d t} \left(\frac{\partial L}{\partial q_a} \right) \right] \delta p_a + \frac{d}{d t} \sum \left(\frac{\partial L}{\partial q_a} \delta p_a \right)$$

Wird dies wie in (5) nach der Zeit integrirt, so giebt das letzte Glied:

$$\sum_{t=t_0}^{t=t_1} \frac{\partial L}{\partial q_a} \delta p_a$$

was verschwindet bei der schon früher getroffenen Festsetzung, daß an den Anfangs- und den Endlagen keine virtuellen Ver-

rückungen gedacht werden sollen, also alle $\delta p_a = 0$ sind für $t = t_0$ und $= t_1$. Es bleibt mithin nur:

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} L dt = \int_{t_0}^{t_1} dt \sum \left[\frac{\partial L}{\partial p_a} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial q_a} \right) \right] \cdot \delta p_a \quad (7)$$

Wenn jetzt (6) und (7) in Gleichung (5) eingeführt werden, so können deren sämtliche Glieder folgendermaßen zusammengefaßt werden:

$$\int_{t_0}^{t_1} dt \cdot \sum \left[\frac{\partial L}{\partial p_a} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial q_a} \right) + P_a - \frac{\partial \Phi}{\partial p_a} \right] \cdot \delta p_a = 0 \quad (8)$$

Die mit δL vorgenommene Umformung hat das Resultat gehabt, daß jetzt nur noch die δp_a , nicht mehr die $\frac{d\delta p_a}{dt}$ vorkommen; und dieser Umstand ermöglicht nunmehr folgende Schlußweise. Die Variablen p_a sind die vollkommen freien, bestimmenden Abmessungen der Lagen der Systempunkte; die q_a sind so gewählt, daß zwischen ihnen keine Bedingungsgleichungen mehr existiren; die δp_a sind also vollkommen willkürlich. Daraus folgt, daß die in die eckige Klammer eingeschlossene GröÙe für jeden Index a einzeln genommen gleich Null werden muß. Denn wäre dies für einen Index a nicht der Fall, so könnte ich das betreffende δp_a so bestimmen, daß es jederzeit dasselbe Vorzeichen hätte wie die KlammergröÙe, also auch gleichzeitig mit ihr durch Null hindurchginge, wenn das vorkommt. Das Zeitintegral in der letzten Gleichung würde dann eine Summe von lauter positiven GröÙen und könnte nicht, wie verlangt, verschwinden. Vielmehr ist letzteres bei der Willkürlichkeit aller δp_a nur möglich, wenn für jeden Index a die Klammer jederzeit verschwindet. Es muß also sein:

$$- P_a = - \frac{\partial \Phi}{\partial p_a} + \frac{\partial L}{\partial p_a} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial q_a} \right) \quad (9)$$

und solcher Gleichungen gelten ebenso viele, als unabhängige Variable p_a vorkommen. Diese Schlußweise wäre nicht möglich gewesen, wenn in der Gleichung (8) auch noch die $\frac{d\delta p_a}{dt}$ vorgekommen wären; denn nachdem wir über die δp_a so verfügt hätten, daß sie stets dasselbe Vorzeichen wie der mit ihnen multiplicirte Factor haben, sind ihre Differentialquotienten nicht mehr willkürlich und über sie könnten wir dann nicht mehr in analoger Weise verfügen.

Wenn keine Kräfte von der Art P_a wirken, sind diese Gleichungen die zuerst von LAGRANGE angegebenen Bewegungsgleichungen in generellen Coordinaten, deren Aufstellung nur erfordert, daß Φ als Function der p_a und L als solche der p_a und der q_a bekannt seien. Der einfachste Fall wäre dann, daß die p_a rechtwinklige Coordinaten sind; dann ist:

$$L = \sum \frac{1}{2} m_a q_a^2$$

$$\frac{\partial L}{\partial q_a} = m_a q_a = m_a \frac{d x_a}{d t}$$

$$\frac{\partial L}{\partial p_a} = 0$$

und die Gleichungen (9) ergeben:

$$- \frac{\partial \Phi}{\partial x_a} = m_a \frac{d^2 x_a}{d t^2}$$

also, da $-\frac{\partial \Phi}{\partial x_a}$ die Kraftcomponenten sind, die NEWTON'schen Bewegungsgleichungen, von denen wir ausgegangen sind.

Wir wollen jetzt näher eingehen auf die Kräfte P_a . Im Gegensatz zu den inneren Kräften des Systems, deren potentielle Energie gleich Φ ist, sollen die P_a äußere, das System angreifende Kräfte bedeuten; wenn sie neben den inneren Systemkräften vorhanden sind, geht die Bewegung des Systems mit dem thatsächlichen Verlauf seiner lebendigen Kraft L vor sich. Nach den bisherigen Festsetzungen ist dann $P_a d p_a$ die von der äußeren Kraftcomponente P_a geleistete Arbeit, die also dem System von aussen zugeführt wird und eine Energievermehrung desselben bewirkt. In der Wärmelehre ist nun z. B. eine solche Kraft der äußere Druck P , der auf Veränderung des Volumens v hinwirkt; aber während unsere bisherigen P_a die zugehörige Raumabmessung p_a zu vergrößern strebten, wirkt der Druck P auf Verkleinerung des Volumens hin, und $P d v$ ist die von dem System nach aussen abgegebene Arbeit. Der äußere Druck P wirkt also im umgekehrten Sinne wie unsere Kräfte P_a nach der bisherigen Festsetzung. Deswegen wollen wir letztere umkehren, und schreiben statt (9) nunmehr:¹⁾

¹⁾ In Uebereinstimmung mit Gleichung (196) des I. Bandes dieser Vorlesungen. Siehe dort und schon Bd. I S. 317 die speciell mechanische Deutung der verschiedenen Glieder der Gleichung, welche HELMHOLTZ in der Wärmelehre nicht gebracht hat. A. d. H.

$$P_a = - \frac{\partial \Phi}{\partial p_a} + \frac{\partial L}{\partial p_a} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial q_a} \right) \quad (10)$$

wo jetzt $P_a dp_a$ eine vom System durch dessen Thätigkeit nach außen geleistete Arbeit bedeutet, entsprechend einer Verminderung seines eigenen Energievorrathes $U = \Phi + L$, welcher für die Wärmeenergie gleich wäre der potentiellen Energie der Molecularkräfte plus der lebendigen Kraft der Wärmebewegung. Bei reversiblen Processen würde die äußere Kraft immer gleich groß aber entgegengesetzt sein der Gegenkraft des Systems, z. B. der äußere Druck gleich dem Expansionsbestreben des Körpers. Man kann die P_a -Kräfte in (10) daher auch als Kräfte bezeichnen, welche das System vermöge seiner inneren Bewegung hervorbringt, und mit denen es auf die äußeren Körper einwirkt, die mit ihm in Verbindung treten.

Man kann ferner noch die ursprünglichen Gleichungen (9) als die Bewegungsgleichungen eines selbst in innerer Bewegung befindlichen Systems bezeichnen. Um dies zu erkennen, schreiben wir (9) in der Form (wo jetzt $P'_a = -P_a$ der Gleichung 10 ist):

$$P'_a - \frac{\partial \Phi}{\partial p_a} = - \frac{\partial L}{\partial p_a} + \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial q_a} \right)$$

Jetzt stehen rechts die Aenderungen der lebendigen Kraft, links die sie hervorbringenden äußeren und inneren Kräfte; also links die Ursache, rechts ihre Wirkung.

An dem speciellen Fall des Druckes ersieht man die Bedeutung der Annahme, daß die P -Kräfte kein Potential haben, aber Zeitfunctionen sein können. In der Wärmelehre haben wir gerade mit solchen Fällen zu thun, in denen wir den Druck in beliebiger Weise zeitlich ändern wollen, wodurch dann auch Volumen und eventuell Temperatur sich ändern können.

Zweites Kapitel.

Theorie der Systeme mit cyklischen inneren Bewegungen.

§ 81. Cyklische Systeme. Prozesse analog den reversiblen. Grundlagen für die Anwendbarkeit auf die Wärme.

Unsere Gleichungen vereinfachen sich noch wesentlich, wenn wir gewisse Klassen von Körpern betrachten, bei denen eine innere Bewegung stattfindet, die aber dadurch, daß sie weiterläuft, keine

Aenderung der lebendigen Kraft und der potentiellen Energie hervorbringt. Ein solcher Körper wäre z. B. ein rotirender Apparat, an dessen Drehungsaxe, wie beim Centrifugalregulator, Schwungkugeln befestigt sind. Letztere ändern fortwährend ihre Lage während der Bewegung; wenn diese aber mit constanter Geschwindigkeit vorwärts geht, so behalten die Schwungkugeln eine gewisse Höhe bei, und ändern diese erst, wenn die Geschwindigkeit verändert wird. Mit den Schwungkugeln können dann noch (ähnlich wie das Drosselventil der Dampfmaschinen mit dem Centrifugalregulator) andere Apparate, zu hebende Gewichte o. a. verbunden sein; auch deren Zustand ändert sich nicht, solange die Geschwindigkeit constant bleibt. Die lebendige Kraft des Systems bleibt also in jeder Lage dieselbe, trotzdem die Schwungkugeln fort-dauernd weiter rotiren; und ebenso bleibt die potentielle Energie der auf die Kugeln wirkenden Schwere ungeändert, wenn auch die Rotationsgeschwindigkeit es bleibt. Sowohl Φ als auch L wechselt dann also nicht mit der Größe des Winkels, um den die Axe sich im Raume schon gedreht hat; sondern sie sind nur von der Geschwindigkeit abhängig, mit welcher der Winkel weiter wächst. — Ein anderes Beispiel wäre eine tropfbare Flüssigkeit, die in einer ringförmigen, in sich zurückkehrenden Bahn zur Circulation gebracht ist und dadurch einen stationären Strom bildet. Die Coordinaten der einzelnen Wassertheilchen würden zwar abhängen von dem in der ringförmigen Bahn zurückgelegten Wege. Aber während der Bewegung herrscht doch an einer bestimmten Stelle dauernd derselbe Zustand, die gleiche Geschwindigkeit, der gleiche Wasserdruck, dieselbe Centrifugalkraft, mit welcher der Strom etwa gegen die Wand wirkt, dieselbe lebendige Kraft und dieselbe potentielle Energie, die etwa dadurch in Betracht käme, daß an einzelnen Stellen das Wasser höher getrieben würde als an anderen. Wenn der Querschnitt des Stromes an verschiedenen Stellen verschieden ist, wechselt zwar die lebendige Kraft eines einzelnen Theilchens während der Circulation; wenn die Höhe verschieden ist, wechselt auch seine potentielle Energie; für die Gesamtmasse aber bleibt L und Φ ungeändert.

Wir wollen solche Bewegungen als cyklische bezeichnen. Sie brauchen nicht nothwendig stationär zu sein, wie im letzten Beispiel. Das zeigt das erste Beispiel; bei einem Kreisel würde nur ein in sich rotirender Rotationskörper eine stationäre Bewegung darstellen, bei der an einer bestimmten Stelle des Raumes dauernd derselbe Zustand herrscht; bei den rotirenden Schwungkugeln aber

sind diese an einer bestimmten Stelle zu gewissen Zeiten gerade vorhanden, zu den anderen Zeiten aber nicht. Das Eigenthümliche der cyklischen Bewegungen ist, daß die gesammte lebendige Kraft und die gesammte Energie ungeändert bleiben, trotzdem die Bewegung fortläuft und trotzdem einzelne Theile des Systems fortgesetzt ihre Lage ändern. Diejenigen Coordinaten, welche letztere Lagen bestimmen, dürfen daher in dem Ausdrücke für die lebendige Kraft und für die potentielle Energie nicht auftreten.

Diesen Ueberlegungen entsprechend wollen wir unter den Coordinaten p gewisse mit p_b bezeichnen; diese sollen diejenigen sein, von welchen L und Φ unabhängig sind. Ein solches p_b wäre z. B. der Winkel, um den die Axe mit den Schwungkugeln sich gedreht hat; das q_b würde die Rotationsgeschwindigkeit bedeuten, die keineswegs gleich Null ist, sondern einen innerhalb kleiner Zeiten constanten Werth hätte, der in den meist betrachteten Fällen sogar recht groß wäre. Wir brauchen indessen nicht als wesentliche Voraussetzung einzuführen, daß die „cyklischen Geschwindigkeiten“, absolut genommen, große Werthe haben. Dagegen wollen wir annehmen, daß die Aenderungen der anderen Zustandsvariablen p_a nur sehr langsam geschehen, so langsam, daß die anderen Geschwindigkeiten q_a sehr klein sind gegen die q_b . Solch eine langsame Aenderung einer p_a -Coordinate wäre etwa eine Aenderung der Höhe der Schwungkugeln, die dadurch hervorgerufen werden könnte, daß man irgend eine neue P_a -Kraft auf sie einwirken liesse, etwa eine vertical gerichtete elektrische oder magnetische Anziehung. Wird z. B. beim Centrifugalregulator auf diese Weise die Höhe der Kugeln verändert, so nehmen wir an, diese Aenderung geschehe mit sehr kleiner Geschwindigkeit. Durch eine solche Aenderung der Höhe der Kugeln wird nun aber weiter auch ihr Abstand von der Axe und damit ihre Rotationsgeschwindigkeit beeinflusst. Also wollen wir doch Veränderungen von q_b zulassen, die aber, wie die der p_a nur sehr langsam sein sollen. Auch die Veränderung der q_b durch directe Einwirkung von P_b -Kräften sollen nur langsam geschehen.¹⁾ — Diese Voraussetzungen müssen wir machen, wenn wir die Vergleichbarkeit unserer an cyklischen Systemen vorgenommenen Prozesse mit den reversiblen der Thermodynamik erreichen wollen. Bei letzteren entspricht q_b der Geschwindigkeit der molekularen Wärmebewegung und hängt in einer noch zu findenden Weise (§ 84) mit der Temperatur zusammen. Die P_a -Kräfte entsprechen dem

¹⁾ Vergl. die Anm. auf S. 350.

Druck u. ä. Bei unseren thermodynamischen Sätzen haben wir nun niemals diejenige Energie mit in Betracht gezogen, welche in der Vermehrung der lebendigen Kraft ruhender oder vorher sich gleichmäßig fortbewegender Massen bestände; z. B. haben wir vernachlässigt die lebendige Kraft eines Stempels, den ein sich dehnendes Gas vorwärts bewegt, haben vielmehr die Aenderungen des Druckes, des Volumens und die Bewegung des Stempels als sehr langsam angenommen. Solchen Bewegungen entsprechen jetzt die Bewegungen der sichtbaren Theile des cyklischen Systems, angezeigt durch Aenderungen der Coordinaten p_a , also durch die $\frac{dp_a}{dt} = q_a$. Gerade so wie nun die Langsamkeit der Druckänderungen zur Folge hat, daß auch die durch sie bedingten Erwärmungen und Abkühlungen nur sehr langsam vor sich gehen, ebenso hat auch die Kleinheit der q_a zur Folge, daß die q_b sich nur langsam ändern.¹⁾ Bei diesen Voraussetzungen sind alle vorkommenden Processe den reversibeln der Thermodynamik analog, und das System befindet sich jederzeit unendlich nahe einem Zustande, in dem es dauernd verharren könnte, sowohl was die Werthe der Variablen p_a (Druck u. s. w.) betrifft, als auch in Bezug auf den Werth der cyklischen Geschwindigkeit q_b (der Temperatur). In diesem Sinne ist die folgende Theorie eine Statik cyklischer Systeme.

Wegen der vorausgesetzten Kleinheit der q_a brauchen sie also bei der Berechnung der lebendigen Kraft nicht berücksichtigt zu werden; es kann mithin:

$$\frac{\partial L}{\partial q_a} = 0$$

gesetzt werden. Daher wird für die nicht-cyklischen p_a und q_a nach (10):

$$P_a = - \frac{\partial \Phi}{\partial p_a} + \frac{\partial L}{\partial p_a}$$

und für die cyklischen p_b und q_b , da die p_b gar nicht vorkommen:

$$P_b = - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial q_b} \right)$$

Wir führen nun eine Function ein, die wir wie die „freie Energie“ der Thermodynamik mit H bezeichnen wollen, indem wir setzen:

$$H = \Phi - L \quad (11)$$

Dann werden die beiden vorstehenden Ausdrücke für die P -Kräfte:

$$P_a = - \frac{\partial H}{\partial p_a} \quad (12)$$

¹⁾ Vergl. die folgende Anmerkung.

und, da Φ gar nicht die q_b enthält:

$$P_b = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H}{\partial q_b} \right) \quad (13)$$

Den letzteren Ausdruck können wir noch weiter verfolgen. Wir multipliciren beide Seiten mit $q_b \cdot dt$:

$$P_b \cdot q_b \cdot dt = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H}{\partial q_b} \right) \cdot q_b dt$$

Nun ist $q_b \cdot dt = \frac{dp_b}{dt} \cdot dt = dp_b$; $q_b \cdot dt$ bedeutet also die Strecke, um

welche die Coordinate p_b sich vergrößert, und $(-P_b dp_b)$ bedeutet nach den Festsetzungen, die der Gleichung (10) zu Grunde lagen, die Arbeit derjenigen der äußeren Kräfte, welche direct auf Vergrößerung der p_b -Coordinate hinwirkt, oder vielmehr, da diese Coordinate selbst im Werthe der Energie nicht auftritt: die äußere Arbeit, welche auf Vergrößerung der cyklischen Geschwindigkeit q_b hinwirkt. Diese Arbeit, die auf Vermehrung der inneren und vielleicht nicht wahrnehmbaren Geschwindigkeit aufgewendet ist, wollen wir mit dQ bezeichnen. Dabei haben wir die Analogie mit den Wärmeerscheinungen im Auge, bei denen dQ (in mechanischem Mafse gemessen) die dem Körper zugeführte Wärmeenergie bedeutete, die vorher in einem fremden Körper als Wärmebewegung schon existirte und auf den betrachteten Körper übertragen und zur Vermehrung seiner Wärmebewegung verwendet wurde.¹⁾ Wenn daher die Analogie der Arbeitszufuhr $(-P_b \cdot q_b \cdot dt)$ mit Wärmezufuhr vollständig sein soll, müssen wir auch annehmen, dafs jene vorher schon als cyklische Energie in einem fremden System vorhanden war. Bei Einführung von dQ in der Bedeutung von neu zugeführter cyklischer Energie wird also:

$$-P_b \cdot q_b \cdot dt = dQ \quad (13a)$$

Ferner wollen wir einführen je eine Function S_b für jede Art von cyklischer Geschwindigkeit:

$$S_b = - \frac{\partial H}{\partial q_b} \quad (14)$$

Da $H = \Phi - L$ eine Function der Coordinaten und der Geschwindigkeiten ist, ist auch S eine solche, d. h. es ist eine Function des

¹⁾ Wenn diese Uebertragung reversibel sein soll, mufs sie bei überaus kleinen Temperaturdifferenzen vorgenommen werden; dann und auch nur dann ändert sich q_b nur sehr langsam. A. d. H.

inneren gegenwärtigen Zustandes des Körpers. Bei Einführung von dQ und S wird daher nach (13) und (13a):

$$-dQ = -\frac{dS_6}{dt} \cdot q_6 \cdot dt$$

oder:

$$dQ = q_6 \cdot dS_6 \quad (15)$$

Damit haben wir einen ganz ähnlichen Ausdruck gewonnen wie denjenigen für den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Das Differential der zur Vermehrung der inneren Bewegung zugeführten fremden cyklischen Energie wird dargestellt als das Product zweier Factoren, von denen der eine (q_6) bezeichnend ist für den inneren Zustand des Körpers, nämlich für die Intensität der zur Zeit in ihm herrschenden cyklischen Bewegung, während der andere (dS_6) das Differential von einer Function des gegenwärtigen Zustandes ist.

Die Gleichungen (12), (14), (15) sind formell genau dieselben, wie die Gleichungen (79b und a), Seite 280, sowie die der Gleichung (78) zu Grunde liegende $dQ = \vartheta dS$, die wir gefunden hatten für die thermodynamischen Vorgänge in Körpern, deren Zustand aufser von der Temperatur noch von mehreren anderen Variablen abhängig ist. Wie damals vor Gleichung (78) erwähnt wurde, blieb die Uebertragbarkeit des zweiten Hauptsatzes $dQ = \vartheta dS$ auf Systeme, deren Zustand aufser von der Temperatur von mehr als einer Variablen abhängig war, unbewiesen. Jetzt haben wir ohne Weiteres die analogen Gleichungen für Systeme mit beliebig vielen Variablen.¹⁾

Die cyklische Geschwindigkeit q_6 vertritt jetzt eine für die Intensität der Wärmebewegung charakterische Gröfse. Nun ist zwar die Wärmebewegung keine fortgesetzte regelmässige Bewegung, sondern eine unregelmässig wechselnde; sie ist erst recht nicht eine stationäre Bewegung im strengen Sinne der älteren Mechanik, wie auch wir ihn oben gebraucht haben (Seite 347). Sie ist allerdings stationär in dem loseren Sinne, den CLAUDIUS in seinen thermodynamischen Abhandlungen gebraucht, daß nämlich die Bewegung im Mittel sich gleich bleibt. Wir werden uns, wie in § 60 schon auseinandergesetzt, die Wärmebewegung als eine ungeordnete Bewegung der Atome denken müssen; aber da in jedem warmen Körper eine ungeheure Zahl von Atomen steckt, welche jede Art von Bewegung sowohl nach Richtung als nach Gröfse der Geschwindigkeit ausführen können und zwischen den verschiedenen Arten der Bewegung jedenfalls sehr schnell wechseln, so wird für

¹⁾ Vgl. indessen die folgende Anm.

endliche, und zwar schon recht kleine Zeiträume, doch die lebendige Kraft und die Energie der Bewegung als constant betrachtet werden müssen, wenn nur der mittlere Zustand des Systems fortdauernd derselbe bleibt. Wir können ja doch nicht die Bewegung der einzelnen Atome isoliren und sind nicht im Stande, die isolirten Atome, welche etwa gleichzeitig in gleicher Richtung sich bewegen, zu einer gemeinsamen Wirkung zu vereinigen; sondern sind nur darauf angewiesen, das Gesamtergebn der Wärmebewegung aller Molekeln zu benutzen. So läßt es sich erklären, daß die unregelmäßige Bewegung der Wärme in einem warmen Körper, wenn sie sich gleichmäßig vertheilt hat auf seine einzelnen Theile, in ihrem Gesamtergebn doch eben so gleichmäßig nach außen wirkt, und geradeso gleichmäßige Werthe der lebendigen Kraft und der potentiellen Energie darstellt, als es eine Bewegung von jenen thun würde, die ich als cyklische Bewegung charakterisirt habe.

Nach den Gleichungen, auf die wir hier gestossen sind, sind diejenigen Eigenthümlichkeiten, welche die Wärmebewegung zeigt, und welche im CARNOT-CLAUSIUS'schen Gesetze ausgesprochen werden, wesentlich Charaktere einer jeden dauernd fortlaufenden inneren Bewegung,¹⁾ vorausgesetzt, daß letztere direct nur beeinflusst wird durch sehr langsame Zufuhr fremder cyklischer Energie. Und zwar würden wir bei der Wärmebewegung nur eine Art cyklischer Geschwindigkeit q_b haben; denn verschiedene Arten von Wärmebewegung, verschiedene Arten von Temperatur kennen wir nicht in den Körpern. Wenn die Wärmebewegung sich ausgeglichen hat, so constituirt sie eine Bewegung, welche in verschiedenen Körpern keinen specifischen Unterschied der Qualität mehr zeigt, die also einerlei Art und nur zu messen ist durch ihre Intensität, wie diese durch die Temperatur angegeben wird vermittelt des Kriteriums, daß zwei Körper, welche gleiche Temperatur mit einem dritten haben, auch untereinander keinen Wärmeaustausch liefern können. Dadurch wird also die allgemeine Gleichartigkeit der cyklischen Bewegung ausgesprochen, in welcher die Wärmebewegung besteht. Wie aber die cyklische Geschwindigkeit q_b der Wärmebewegung in thermischer Beziehung exact zu definiren sei, bleibt vorläufig noch dahingestellt.

¹⁾ Hierzu fehlt jetzt noch der Nachweis, daß sich die Gleichung (15) auf eine Form bringen läßt, bei welcher der Factor von dS für alle Körper dieselbe von der Beschaffenheit des Körpers unabhängige, für die Intensität der cyklischen Bewegung charakteristische Größe ist, welche bei Temperaturgleichgewicht für alle Körper denselben Werth hat. Dieser Nachweis wird erst in § 84 geliefert.

Bei der uns im Einzelnen zunächst gänzlich unbekanntem Wärmebewegung können wir nicht ohne Weiteres die Zustandsvariable „Temperatur“ mit einer cyklischen Geschwindigkeit q_6 identificiren, sondern dürfen nur annehmen, daß beide zusammenhängen in der Weise, daß ebenso wie q_6 die cyklische Bewegung bestimmt, so auch ϑ die Wärmebewegung.

§ 82. Allgemeinere Formen für lebendige Kraft und kinetisches Potential durch Elimination von Variablen. Möglichkeit irreversibler Prozesse.

Unsere bisherigen Ableitungen beruhen auf dem HAMILTON'schen Princip und den daraus hergeleiteten Bewegungsgleichungen von LAGRANGE; beiden liegt in ihrer ursprünglichen Ausbildung bei der Mechanik sichtbarer Bewegungen träger Massen — Begriff und Größe der Masse bezieht sich wesentlich immer nur auf die Quantität der Trägheit — die Voraussetzung zu Grunde, daß das $H = \Phi - L$ zusammengesetzt sei aus einer Function der generellen Coordinaten, der potentiellen Energie, und aus einer homogenen Function zweiten Grades der Geschwindigkeiten im weiteren Sinne: L . Wir sind aber nicht berechtigt, diese Voraussetzung auch für die Wärmeenergie zu machen.¹⁾

Es läßt sich schon für die Mechanik träger Massen unter Beibehaltung der Voraussetzung, daß die inneren Kräfte des Systems „conservative“ seien, also ein Potential Φ haben, zeigen, daß Nothwendigkeit für L , eine homogene quadratische Function der q_6 zu sein, nur dann eintritt, wenn wir alle Coordinaten aller Massenpunkte und alle Bewegungen und Veränderungen der Zustandsvariablen explicit vollständig kennen. Jene Eigenschaft von L entfällt aber, sobald wir einzelne jener Größen nicht kennen oder nicht zu kennen brauchen, weil sie nicht vorkommen in L und Φ . Das letztere ist der Fall, wenn es Variable giebt, die eliminirt werden können.

Variable werden z. B. eliminirt, wenn wir feste Verbindungen zwischen Systempunkten haben. Solche feste Verbindungen sind, genau betrachtet, elastische Verbindungen, bei denen nur die elastische Reaction gegen jede merkliche Formänderung so groß ist, daß letztere nur vorkommen bei außerordentlich großen Kräften. (Wenn hinreichende Kräfte wirken, sind die Verbindungen auch nicht mehr

¹⁾ Es ist z. B. die potentielle Energie Φ der Kräfte, welche die Atome zusammenhalten, der Cohäsionskräfte u. s. w., eine Function der Temperatur, also von q_6 , wie man ohne Weiteres erkennt.

fest.) Die gewöhnlich vorkommenden Kräfte, wie wir sie zu berücksichtigen haben, sind dagegen zu schwach, um in Betracht kommende Lagenänderungen hervorzubringen. Dann kann das Problem so behandelt werden, als ob gewisse Abmessungen unveränderlich gegeben seien, gradeso als ob keine Kräfte auf deren Veränderung hinwirken. Das führt weiter zur Aufstellung von Bedingungsgleichungen zwischen den Coordinaten, die zur Elimination einzelner von ihnen benutzt werden können.¹⁾ — Ein analoger Fall ist ferner das Ausscheiden des Volumens aus den Gleichungen der Mechanik tropfbarer Flüssigkeiten, wenn wir diese als incompressibel betrachten. Letzteres dürfen wir nicht mehr, wenn große Kräfte wirken, wenn z. B. in Folge sehr schneller Geschwindigkeitsänderungen, wie bei den Schallschwingungen, große Druckkräfte auftreten; dann muß die Veränderlichkeit des Volumens, die Compressibilität in den Bewegungsgleichungen berücksichtigt werden. Sonst aber verschwindet das Volumen als Variable aus den Gleichungen der Hydrodynamik.

Ein anderer Fall, in welchem Zustandsvariable wegfallen, und zwar in einer Weise, daß dadurch die lebendige Kraft nicht mehr homogene Function zweiten Grades der q bleibt, tritt bei Systemen mit inneren cyklischen Bewegungen auf. Und zwar, wenn keine Kraft vorhanden ist, die direct eine bestimmte cyklische Geschwindigkeit zu verändern bestrebt ist. Wenn z. B. ein rotirender Kreisel ohne merkliche Reibung mit seiner Spitze auf einer glatten Unterlage läuft, so ist keine Kraft vorhanden, die seine Rotationsgeschwindigkeit zu vermehren oder zu vermindern bestrebt wäre. Bekanntlich zeigt solch ein Kreisel gegenüber Kräften, die seine Axe zu verschieben bestrebt sind, außerordentlich wunderliche Bewegungen, sehr abweichend von denjenigen, welche er rotationslos machen würde. Wäre nun der Kreisel recht gut drehrund gemacht, so daß er sehr ruhig liefe, und wäre seine Axe vermittelst reibungsloser Lager eingeschlossen in eine Hülle, so daß man ihn selbst nicht sähe, so hätten wir ein System mit unsichtbarer und direct nicht angreifbarer innerer Bewegung, vermöge derer es sich mechanisch aber ganz anders verhält, als ohne sie. — Wir nehmen wieder cyklische Coordinaten an, die in Φ und L nicht vorkommen. Dagegen machen wir nicht diejenigen Annahmen des § 81, durch welche die Analogie mit reversiblen thermodynamischen Processen bedingt war. Ferner sei q_6 die Rotationsgeschwindigkeit des Kreisels, oder allgemein

¹⁾ Vergl. hierzu § 61 des I. Bandes dieser Vorlesungen.

eine cyklische Geschwindigkeit, auf deren Aenderung keine Kraft hinwirken möge;¹⁾ d. h. es sei:

$$P_b = 0$$

Da nun Φ und L von p_b unabhängig sind, reducirt sich für ein solches p_b bzw. q_b Gleichung (10) auf:

$$-\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial q_b} \right) = 0$$

Hieraus würde folgen, dafs, wenn wir mit c_b eine von der Zeit unabhängige Constante bezeichnen:

$$-\frac{\partial L}{\partial q_b} = c_b \tag{16a}$$

Das System kann nun im Allgemeinen mehrere von einander unabhängige Arten innerer cyclischer Bewegungen enthalten, es kann ein „polycyklisches“ sein; dann können mehrere P_b (für mehrere Indices b) verschwinden; die Constanten c_b haben in solchen Fällen verschiedene Werthe für die verschiedenen q_b . Es müssen aber in einem solchen polycyklischen System keineswegs alle $P_b = 0$ sein. Ursprünglich war L eine homogene quadratische Function der sämtlichen q ; nach einem der letzteren differenzirt giebt es daher eine lineare homogene Function der q , sowohl der q_a als auch der q_b zusammen betrachtet; indessen eine Function der q_b allein betrachtet zwar linear, aber nicht homogen, deren Coefficienten Functionen der p_a sind. Die Gleichungen (16a) können benutzt werden, um die betreffenden q_b , auf deren Veränderung keine P_b -Kraft wirkt, anzugeben durch die anderen q und die p_a . Die q_b werden dann lineare, nicht homogene Ausdrücke in den anderen q . Auf diese Weise können gewisse q_b in dem Ausdrücke für L und damit für H eliminirt werden; und da die q_b linear aber nicht homogen in den anderen q sind, treten in Folge dieser Elimination in L und H nunmehr neben den quadratischen auch lineare oder constante Glieder auf.

Die dadurch veränderte Darstellung der Function H , deren Werth, abgesehen von der Form, natürlich davon unberührt bleibt, werde mit ξ bezeichnet. Nehmen wir zuerst ein eliminirtes q_b an. Die anderen p_a und q_a kommen dann in ξ einmal von vornherein

¹⁾ Damit ist nicht ausgesprochen, dafs q_b constant sei; wenn auch keine P_b -Kraft direct auf seine Aenderung hinwirkt, so kann doch eine P_a -Kraft indirect Veränderung des q_b bewirken, z. B. wenn sie am Centrifugalregulator durch Heben oder Senken der Schwungkugeln auch deren Abstand von der Drehungsaxe und damit die Drehungsgeschwindigkeit beeinflusst. A. d. H.

geradeso wie in H vor, auferdem aber auch noch insofern, als das eliminierte q_b von ihnen abhängt, so dafs also:

$$\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial p_a} = \frac{\partial H}{\partial p_a} + \frac{\partial H}{\partial q_b} \cdot \frac{\partial q_b}{\partial p_a}$$

$$\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial q_a} = \frac{\partial H}{\partial q_a} + \frac{\partial H}{\partial q_b} \cdot \frac{\partial q_b}{\partial q_a}$$

In dem ursprünglichen $H = \Phi - L$ enthält nur L die q -Größen, so dafs also aus (16a) folgt:

$$\frac{\partial H}{\partial q_b} = - \frac{\partial L}{\partial q_b} = c_b \quad (16b)$$

Bei Benutzung dieser Beziehung wird:

$$\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial p_a} = \frac{\partial H}{\partial p_a} + c_b \cdot \frac{\partial q_b}{\partial p_a}$$

$$\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial q_a} = \frac{\partial H}{\partial q_a} + c_b \cdot \frac{\partial q_b}{\partial q_a}$$

Diese Gleichungen gelten einerlei ob das betrachtete q_a eine nicht-cyklische Geschwindigkeit ist oder eine der nicht eliminirten cyklischen. Wir wollen daher in diesem und dem nächsten Paragraphen den Index b nur den (zunächst wegen $P_b = 0$) eliminirten cyklischen q_b beilegen, den Index a aber allen anderen Variabeln. Nun können die allgemeinen Bewegungsgleichungen (10) für cyklische oder nicht-cyklische Variable gleicherweise, da das Potential Φ nur von den Coordinaten abhängt, vor Elimination von Variablen in der Form:

$$P_a = - \frac{\partial H}{\partial p_a} + \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H}{\partial q_a} \right) \quad (17)$$

geschrieben werden; also nach Elimination des obigen q_b :

$$P_a = - \frac{\partial (\mathfrak{S} - c_b \cdot q_b)}{\partial p_a} + \frac{d}{dt} \frac{\partial (\mathfrak{S} - c_b \cdot q_b)}{\partial q_a}$$

Das q_b ist hierin als lineare Function der p_a und der q_a ausgedrückt zu denken. Giebt es mehrere q_b , für die $P_b = 0$ ist, und die daher vermittelt der dann für je einen Index b geltenden Gleichungen (16a oder b) eliminirt werden können, so wird:

$$\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial p_a} = \frac{\partial H}{\partial p_a} + \sum_b c_b \cdot \frac{\partial q_b}{\partial p_a}$$

$$\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial q_a} = \frac{\partial H}{\partial q_a} + \sum_b c_b \cdot \frac{\partial q_b}{\partial q_a}$$

und die Bewegungsgleichungen lauten allgemeiner:

$$P_a = - \frac{\partial (\mathfrak{S} - \sum c_b q_b)}{\partial p_a} + \frac{d}{dt} \frac{\partial (\mathfrak{S} - \sum c_b q_b)}{\partial q_a} \quad (18)$$

Vergleichen wir diese mit den Gleichungen (17), so ist ersichtlich, daß auch jetzt die Bewegungsgleichungen eine jenen analoge Form haben, indem an Stelle des dortigen H jetzt $(\mathfrak{H} - \sum c_b q_b)$ getreten ist. Während aber in dem ursprünglichen H in den Bewegungsgleichungen (17) für vollständig bekannte Systeme die Geschwindigkeiten q_a nur quadratisch (durch L) vorkamen, kommen sie hier in dem an Stelle von H getretenen $(\mathfrak{H} - \sum c_b q_b)$ vermittelt der q_b auch linear vor; und zwar sowohl, wie wir bereits gesehen haben, in \mathfrak{H} selbst durch Vermittelung von L , als auch in $\sum c_b q_b$. In derartigen Systemen mit cyklischen inneren Bewegungen kann also auch, wenn wir die Bewegungsgleichungen in der Form (17) oder (18) aufstellen wollen, die dort in den Differentialquotienten auftretende Function neben den quadratischen auch noch lineare Glieder nach den Geschwindigkeiten enthalten. Ich habe diese Function, H oder $(\mathfrak{H} - \sum c_b q_b)$, das kinetische Potential genannt.¹⁾ „Man²⁾ sieht also, daß hier bereits die frühere Regel durchbrochen ist, und daß das kinetische Potential jetzt freier in seiner Zusammensetzung ist. Das Auftreten jener linearen Glieder erklärt eine wichtige Besonderheit der cyklischen Systeme. Will man nämlich eine Reihe von Zustandsänderungen des Systems — einen Proceß — nach seiner Beendigung rückgängig machen, so daß der Anfangszustand wieder hergestellt wird, und kehrt man zu diesem Zwecke die Vorzeichen aller Geschwindigkeiten q_a um, so bleiben die nach den Geschwindigkeiten quadratischen Glieder dabei ungeändert, die linearen Glieder wechseln aber ihr Vorzeichen, man erhält für den Rückgang ein anderes kinetisches Potential, mithin auch andere Differentialgleichungen, die Bewegung kann dann nicht in gleicher Weise rückwärts wie vorwärts durchlaufen werden: der Proceß ist nicht umkehrbar. Die Umkehrbarkeit könnte nur hergestellt werden durch gleichzeitige Umkehrung der hier eliminirten cyklischen Geschwindigkeiten q_b .“ Denn \mathfrak{H} wäre, wenn man sich die Elimination der q_b nicht ausgeführt denkt, nach den q_a und q_b zusammengenommen homogen quadratisch, würde also bei Umkehr auch der q_b seinen Wert behalten; ferner „würden, wie aus (16b) ersichtlich, beim Rückgang auch alle Constanten c_b die entgegengesetzt gleichen

¹⁾ Vergl. Bd. I dieser Vorlesungen, Seite 360.

²⁾ Das in den folgenden 16 Zeilen Ausgesprochene hat HELMHOLTZ nicht vorgetragen. Da es aber gerade hier von besonderer Wichtigkeit ist, wurde es mit freundlicher Erlaubniß des Bearbeiters KRIGAR-MENZEL von Bd. I dieser Vorlesungen Seite 365 hierhin übernommen.

Werthe annehmen, es würde also auch $(-c_b) \cdot (-q_b) = +c_b \cdot q_b$ bleiben.“¹⁾

Andererseits könnten wir nun die Gleichung (16a oder b) auch für Elimination eines der p_a benutzen, die in den Coefficienten der q in der mannigfachsten Weise vorkommen können. Wir würden dann an Stelle von H Functionen bekommen, die nicht nur neben den ursprünglichen quadratischen auch noch lineare Glieder nach den Geschwindigkeiten enthalten, sondern beliebig complicirtere Ausdrücke. Und zwar nicht nur durch L , sondern in Folge der Elimination gewisser p_a würden auch in Φ die q auftreten können.²⁾ Es läßt sich dann immer zeigen, daß eine neue Function an Stelle von H construirt werden kann, die in die Bewegungsgleichungen (17) hineinpaßt, so, wie $(\xi - \sum c_b q_b)$ in (18). Dadurch wird man zu der Voraussetzung geführt, daß jede beliebige Function der Zustandsvariablen p und ihrer Differentialquotienten q nach der Zeit als „kinetisches Potential“ H auftreten kann in den Gleichungen für Systeme mit unbekanntem inneren Bewegungen.

§ 83. Beziehungen für die Energie und die lebendige Kraft von Systemen mit verborgenen Bewegungen.

Wir wollen noch zeigen, daß eine jede solche Function hin- führt auf Beziehungen, die das Gesetz von der Erhaltung der Energie aussprechen. Die Bewegungsgleichungen eines Systems seien also:

$$P_a = - \frac{\partial H}{\partial p_a} + \frac{d}{dt} \frac{\partial H}{\partial q_a}$$

wo H eine beliebige Function der p und q sei. Wir betrachten einstweilen die p und q als von einander unabhängige Variablen. Wir multipliciren jede der vorstehenden Bewegungsgleichungen mit q_a ,

¹⁾ Durch die Annahme $P_b = 0$ hat man auf die Möglichkeit verzichtet, q_b direct beliebig anzugreifen, also auch es umzukehren; dies entspricht in seiner Bedeutung der in § 60 besprochenen Unmöglichkeit, in einem bestimmten Augenblicke der Wärmebewegung aller Atome eine bestimmte Richtung zu geben. In der Thermodynamik charakterisirt die Annahme $P_b = 0$ den Proceß, wie aus Gleichung (13) bezw. (13a) S. 350 folgt, wegen $dQ = 0$ als einen adiabatischen. Aber im weiteren Sinne; ein solcher Proceß kann nämlich entsprechend dem im Text Gesagten auch irreversibel sein; das träfe zu bei dem Versuche von GAY-LUSSAC (§ 47). Für gewöhnlich aber nennt man von den Processen, bei denen $dQ = 0$ ist, nur solche adiabatisch, die auch reversibel sind. A. d. H.

²⁾ Vgl. die Anm. auf S. 353; die eliminirten p_a wären die relativen Coordinaten der Atome.

addiren alle, und setzen im ersten Gliede der rechten Seite für q_a seinen Werth $\frac{dp_a}{dt}$ ein:

$$\sum (P_a q_a) = - \sum \frac{\partial H}{\partial p_a} \cdot \frac{dp_a}{dt} + \sum q_a \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H}{\partial q_a} \right)$$

Wir benutzen, dafs:

$$\sum q_a \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H}{\partial q_a} \right) = \frac{d}{dt} \sum q_a \frac{\partial H}{\partial q_a} - \sum \frac{\partial H}{\partial q_a} \cdot \frac{dq_a}{dt}$$

und finden dann:

$$\sum (P_a q_a) = - \sum \frac{\partial H}{\partial p_a} \cdot \frac{dp_a}{dt} + \frac{d}{dt} \sum q_a \cdot \frac{\partial H}{\partial q_a} - \sum \frac{\partial H}{\partial q_a} \cdot \frac{dq_a}{dt}$$

Nun ist:

$$\sum \frac{\partial H}{\partial p_a} \cdot \frac{dp_a}{dt} + \sum \frac{\partial H}{\partial q_a} \cdot \frac{dq_a}{dt} = \frac{dH}{dt}$$

und also wird:

$$\sum (P_a q_a) = - \frac{dH}{dt} + \frac{d}{dt} \sum q_a \cdot \frac{\partial H}{\partial q_a}$$

$$\sum (P_a q_a) dt = - d \left(H - \sum q_a \cdot \frac{\partial H}{\partial q_a} \right)$$

Analog der Interpretation von Gleichung (13), die zu (13a) führte, erkennt man, dafs $\sum (P_a q_a) \cdot dt$ die Gesamtarbeit bedeutet, welche der betrachtete Körper den äusseren Kräften entgegen während des Zeitelementes dt leistet; die soeben gewonnene Beziehung stellt diese Arbeit dar als die gleichzeitige Abnahme einer Function $\left(H - \sum q_a \cdot \frac{\partial H}{\partial q_a} \right)$ der Coordinaten im weiteren Sinne und der Geschwindigkeiten, also als den gleichzeitigen Verlust einer Function des Zustandes des Körpers. Dafs sich die von einem Körper nach aufsen geleistete Arbeit im weitesten Sinne, also die gesammte nach aufsen abgegebene Energie sich in dieser Weise darstellen läfst, ist nun ja wesentlich begründend für die Gültigkeit des Satzes von der Erhaltung der Energie; denn dann bedeutet jene Zustandsfunction die innere Energie des Systems, und die gewonnene Beziehung sagt aus, dafs die nach aufsen abgegebene Energie gleich ist dem Verluste an innerer Energie. Bezeichnen wir letztere, wie in der Thermodynamik, mit U , so haben wir also:

$$U = H - \sum q_a \cdot \frac{\partial H}{\partial q_a} \tag{19}$$

Ist das System ein gewöhnliches, für das alle Bewegungen aller Punkte vollständig bekannt sind, so ist L eine homogene quadratische Function der q , und für eine solche Function gilt bekanntlich nach EULER der Satz¹⁾, dafs:

$$\sum q_a \cdot \frac{\partial L}{\partial q_a} = 2L \quad (20)$$

Alsdann ist $H = \Phi - L$ nur durch L Function der q , so dafs also:

$$\sum q_a \cdot \frac{\partial H}{\partial q_a} = - \sum q_a \cdot \frac{\partial L}{\partial q_a} = -2L$$

und es wird laut (19):

$$U = H + 2L = \Phi + L$$

so dafs wir einfach die Definition der Gesamtenergie als Summe von potentieller und kinetischer wiedergewinnen. In den allgemeineren Fällen aber, dafs L in Folge von Elimination gewisser Variablen keine homogene quadratische Function der q mehr ist, folgt durch Einsetzen von $U = \Phi + L$ und $H = \Phi - L$ in die Gleichung (19) an Stelle der für die vollständig bekannten Systeme aus dem EULER'schen Satze folgenden Gleichung (20) nunmehr allgemeiner:

$$2L = - \sum q_a \cdot \frac{\partial H}{\partial q_a} \quad (21)$$

von welcher Gleichung im folgenden Paragraphen eine wichtige Anwendung gemacht wird. Die \sum ist über alle nicht-cyklischen und die nicht-eliminirten cyklischen q zu erstrecken.

Die Gleichung (19) können wir auch als Differentialgleichung für H betrachten, aus der H gefunden werden kann, wenn U bekannt ist. Nun ist es in der That bei den in der Natur allgemein vorkommenden physikalischen Grunderscheinungen fast immer möglich, empirisch die Gesetze der Veränderungen soweit zu finden, dafs man das Aequivalent der gesammten Energieabgabe angeben kann, also die innere Energie U als Function des Zustandes kennt. Es werde das gesuchte H in eine Reihe von einzelnen Functionen zerlegt gedacht:

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + \dots + H_n \quad (22)$$

wo H_n eine homogene Function n -ten Grades von den Geschwindig-

¹⁾ Den übrigens sehr einfachen Beweis dieses Satzes hat HELMHOLTZ hier nicht gegeben, wohl aber in der Mechanik, Bd. I dieser Vorlesungen Gleichung (204) und (204a).
A. d. H.

keiten q sei. Dann besagt der EULER'sche Satz, von dem die Gleichung (20) ein besonderer Fall war, allgemein:

$$\sum_a q_a \frac{\partial H_n}{\partial q_a} = n \cdot H_n$$

und es wird mithin:

$$\sum q_a \cdot \frac{\partial H}{\partial q_a} = H_1 + 2H_2 + \dots + nH_n$$

Nach (19) und (22) folgt dann:

$$U = H_0 - H_2 - 2H_3 - \dots - (n-1)H_n \quad (23)$$

Wenn nun U , wie meist der Fall, als Function der q angegeben werden kann, so können wir es in analoger Weise, wie für H durch (22) gedacht, wirklich zerlegen:

$$U = U_0 + U_1 + U_2 + \dots + U_n$$

Hierin bleibt U_0 unbestimmte Constante, da ja nur Energieänderungen thatsächlich bekannt sind. Der Vergleich mit (23) ergibt dann, abgesehen von der ebenfalls an und für sich willkürlichen Constanten H_0 , welche aber gleich U_0 sein muß:

$$U_1 = 0; \quad H_2 = -U_2; \quad H_3 = -\frac{1}{2}U_3; \quad \dots \quad H_n = -\frac{1}{n-1}U_n$$

und vermöge dieser Gleichungen ist dann H nach (22) bekannt bis auf die willkürliche Constante H_0 (die wir aber nicht zu kennen brauchen, da in die an der Spitze dieses Paragraphen stehenden Bewegungsgleichungen nur Differentialquotienten eintreten), und bis auf das lineare Glied H_1 , das wir so nicht finden können. Es ist dasjenige Glied, welches, wie wir gesehen haben, in Fällen mit verborgenen Bewegungen durch Elimination von gewissen q_b hineinkommt. Abgesehen von solchen unvollständigen Problemen ist aber das $H_1 = 0$; wenn wir dann nur die volle Abhängigkeit der Energie von Coordinaten und Geschwindigkeiten kennen, so sind wir auch im Stande, die Function H und vermittelt ihrer alle Bewegungsgleichungen vollständig herzustellen. Auch können wir, nachdem wir in der angegebenen Weise aus U auch H ermittelt haben, sogleich Φ und L einzeln angeben; denn aus:

$$U = \Phi + L \quad \text{und} \quad H = \Phi - L$$

folgt ganz allgemein:

$$\Phi = \frac{U + H}{2}; \quad L = \frac{U - H}{2} \quad (24)$$

Auch die hier zuletzt gefundene Unmöglichkeit, aus U bei unvollkommen bekannten Systemen die Function H vollständig herzuleiten,

würde bei der Wärmebewegung entfallen, wenn wir mit Sicherheit die Temperatur ausdrücken könnten allein durch die Quadrate der Geschwindigkeiten der Molecularbewegung, so daß in dem Ausdrucke für die innere Energie als Function der Temperatur keine nach den molecularen Geschwindigkeiten linearen Glieder vorkommen. Daß die Temperatur in der That dementsprechend auf die lebendige Kraft der Molecularbewegung zurückzuführen ist, werden wir in der That im nächsten Paragraphen erkennen.

§ 84. Die lebendige Kraft als integrierender Nenner der zugeführten cyklischen Energie oder der Wärmemenge.

Wir betrachten wieder, wie in § 81, ein System mit inneren cyklischen Geschwindigkeiten q_b , und zwar wollen wir gleich ein monocyklisches betrachten, wie es der Molecularbewegung eines warmen Körpers entspricht. Alle vorkommenden Processe sollen wie damals den reversiblen der Thermodynamik analog sein. Die nach außen von dem Körper während eines Zeitelementes dt geleistete Arbeit ist gleich $\sum P dp = \sum P \cdot q dt$. Diese Arbeit muß gleich sein der Abnahme der inneren Energie, und wenn wir noch mit dem Index a die nicht-cyklischen, mit b die nicht-eliminirten cyklischen Größen¹⁾ unterscheiden, erhalten wir:

$$-dU = \sum P_a \cdot dp_a + P_b \cdot q_b \cdot dt$$

Wenn wir die dem Körper von einem anderen cyklischen System her neu zugeführte cyklische Energie wie in § 81 wegen ihrer Analogie mit zugeführter Wärmemenge dQ nennen, so ist nach seiner Definition wie in (13a):

$$-P_b \cdot q_b \cdot dt = dQ$$

und es wird:

$$dU + \sum_a P_a \cdot dp_a = dQ$$

Analog (14) führen wir die Function S ein, deren Index b wir weglassen können, da nur eine der Art vorkommt:

$$S = - \frac{\partial H}{\partial q_b}$$

Aus der ersten Gleichung des vorigen Paragraphen folgt dann weiter

¹⁾ Es soll nicht ausgeschlossen sein, daß andere cyklische Variable, wie in Paragraph 82 auseinandergesetzt, eliminirt worden sind; das nicht-eliminirte q_b soll das für die Temperatur charakteristische sein. A. d. H.

für ein ganz beliebiges kinetisches Potential H in Folge des Nichtvorkommens von p_b selbst:

$$P_b = \frac{d}{dt} \frac{\partial H}{\partial q_b} = - \frac{dS}{dt}$$

Woraus wie (15), jetzt aber mit allgemeinerer Gültigkeit, folgt:

$$dQ = q_b \cdot dS$$

so daß also auch:

$$dU + \sum_a P_a \cdot dp_a = q_b \cdot dS$$

In der Thermodynamik führten wir die Function S , die Entropie, als eine solche ein, deren Werth bei adiabatischen Aenderungen constant blieb. Auch unserer jetzigen Function S kommt eine ähnliche Bedeutung zu. Wie aus den vorstehenden Gleichungen ersichtlich, ist für solche Aenderungen, bei denen $P_b = 0$ ist, also keine äußere Kraft direct auf Vermehrung der cyklischen Geschwindigkeit hinwirkt, unser jetziges S ebenfalls constant. Deswegen dürfen wir aber doch noch nicht ohne Weiteres unser jetziges S mit der Entropie identificiren. Schon in der Thermodynamik haben wir ja bemerkt, daß gleichzeitig mit S auch jede Function von S constant ist, so daß zunächst auch jede solche als Entropie genommen werden konnte. Wir sahen dann aber damals weiter, daß der zweite Hauptsatz verlangt, daß übereinstimmend für alle Körper dQ dividirt werden muß durch die Temperatur ϑ als integrirenden Nenner, um ein vollständiges Differential, nämlich das der Entropie zu ergeben; und von der ursprünglichen unendlichen Mannigfaltigkeit von Functionen eines S mußten wir also für alle Körper übereinstimmend das durch die Gleichung $dQ = \vartheta \cdot dS$ definirte S als Entropie wählen. In analoger Weise können wir auch jetzt statt der in ihrer Bedeutung unbestimmten cyklischen Geschwindigkeit q_b (die schwerlich für alle Körper einheitlich exact definirbar wäre, und in anderen Fällen von verborgenen Bewegungen, z. B. den Aetherbewegungen bei den elektrischen und magnetischen Erscheinungen, noch ganz unbekannt ist), einen anderen integrirenden Nenner für die Arbeit ($- P_b \cdot q_b \cdot dt$) oder nach (13a) für dQ finden, welcher integrirende Nenner für alle Körper dieselbe einfache, bestimmt angebbare Bedeutung hat. Nun war, schon ehe ich meine Ueberlegungen über die cyklischen Systeme anstellte, aus anderen Gründen als höchst wahrscheinlich erkannt worden, daß die lebendige Kraft der Molecularbewegung als der absoluten Temperatur proportional anzusehen sei. Zunächst zeigt schon die Definition: „Zugeführte Wärmemenge pro Masseneinheit = specifischer Wärme \times Temperatur-

erhöhung“, daß eine Temperaturerhöhung proportional ist einer Vermehrung der inneren Energie (Constanz der specifischen Wärme vorausgesetzt, die ja auch im Allgemeinen erfüllt ist). Nun kann zwar diese Vermehrung der inneren Energie sowohl in Vermehrung der lebendigen Kraft der Molecularbewegung, als auch in Vermehrung der potentiellen Energie der inneren Molecularkräfte bestehen. Letztere aber giebt es, wie wir in der kinetischen Gastheorie sehen werden, bei einer bestimmten Körperklasse überhaupt nicht, nämlich bei denjenigen Gasen, deren Molekeln nur aus je einem Atom bestehen. Bei diesen können wir daher aussagen, daß die Vermehrung der lebendigen Kraft der Molecularbewegung der Temperaturerhöhung proportional sei, und es liegt daher nahe, anzunehmen, daß dies allgemein der Fall sei.¹⁾ Auch BOLTZMANN²⁾ und CLAUSIUS³⁾ sind auf Grund ihrer Ueberlegungen zu dem Resultate gekommen, daß die lebendige Kraft immer das Maß der Temperatur sei. Wir wollen deshalb auch darauf ausgehen, unsere für ein monocyclisches System gefundene Gleichung für die neu zugeführte cyclische Energie:

$$dQ = q_b \cdot dS$$

so umzuformen, daß als integrierender Nenner von dQ , also als Factor des „Entropie“-Differentials, die lebendige Kraft auftritt.

Diese Umformung können wir in der That vornehmen vermöge der zuvor auseinandergesetzten Eigenschaft, daß auch jede Function des ursprünglichen S die Bedeutung hat, constant zu bleiben bei „adiabatischen“ Aenderungen, also ebenso als Entropie gewählt werden kann. Es sei \mathfrak{S} eine solche Function des ursprünglichen S . Dann ist umgekehrt auch S Function von \mathfrak{S} , und:

$$dS = \frac{dS}{d\mathfrak{S}} \cdot d\mathfrak{S}$$

und in diesem Sinne:

$$dQ = q_b \cdot \frac{dS}{d\mathfrak{S}} \cdot d\mathfrak{S}$$

Jetzt ist $q_b \cdot \frac{dS}{d\mathfrak{S}}$ der integrierende Nenner für dQ geworden.

In Gleichung (21) haben wir eine für die lebendige Kraft von Systemen mit beliebigen inneren cyclischen Bewegungen geltende

¹⁾ Vergl. hierzu die Auseinandersetzung auf Seite 352 über die Nothwendigkeit einer einheitlichen Bedeutung der cyclischen Geschwindigkeit q_b für verschiedene Körper.

²⁾ Wiener Sitzungsber. 1866; Bd. LIII, Abth. II, p. 195—220.

³⁾ Pogg. Ann. 142, p. 433—461, § 14 u. 15, 1871.

Beziehung gefunden. Unser q_b ist eine nicht-eliminierte cyklische Geschwindigkeit. Für den Fall, daß (wie bei Analogie mit reversiblen thermischen Processen nach § 81 vorausgesetzt werden muß) nur die cyklischen Geschwindigkeiten, oder bei unserem Monocykel nur das eine $q_a = q_b$ endliche Werthe hat, reducirt sich Gleichung (21) auf:

$$-q_b \cdot \frac{\partial H}{\partial q_b} = 2L$$

oder schliesslich bei Einführung von S :

$$q_b \cdot S = 2L$$

Damit erkennen wir, daß, wenn wir setzen:

$$\frac{dS}{d\mathfrak{S}} = \frac{S}{2}$$

wir in der That unser Ziel erreichen, die lebendige Kraft zum integrierenden Nenner von dQ zu machen. Es wird also:

$$d\mathfrak{S} = 2 \cdot \frac{dS}{S}$$

$$\mathfrak{S} = \log S + \text{Const.}$$

Bei dieser Wahl von \mathfrak{S} wird:

$$dQ = q_b \cdot \frac{dS}{d\mathfrak{S}} \cdot d\mathfrak{S} = \frac{1}{2} q_b \cdot S \cdot d\mathfrak{S} = L \cdot d\mathfrak{S}$$

Wir sehen also zunächst allgemein, daß für ein beliebiges monocyclisches System unter allen Umständen die lebendige Kraft als integrierender Nenner gebraucht werden kann für die Arbeit der auf Vermehrung der cyklischen Geschwindigkeit q_b hinwirkenden äußeren Kräfte: $-P_b \cdot q_b \cdot dt = dQ$, von welcher Arbeitszufuhr wir in § 81 annahmen, daß sie in Uebertragung cyklischer Energie von einem fremden System auf das betrachtete bestehe. Im besonderen für die Wärmebewegung würde also die lebendige Kraft der Molecularbewegung der integrierende Nenner für die zugeführte Wärmemenge sein. Aus der hiermit gewonnenen Gleichung:

$$dQ = L \cdot d\mathfrak{S}$$

würde dann für die lebendige Kraft, statt der Temperatur, ganz dieselbe Reihe von Schlußfolgerungen zu ziehen sein, wie in § 53 auf Seite 221/222, wo nach Ableitung der Gleichung des zweiten Hauptsatzes:

$$dQ = \vartheta \cdot dS$$

die ganze Reihe von Schlußfolgerungen umgekehrt wurde, und aus der Voraussetzung dieser Gleichung das CARNOT-CLAUSIUS'sche Princip gefolgert wurde, daß Wärme nicht von selbst von einem kälteren zu einem heißeren Körper übergehen könne, sondern immer nur vom wärmeren zum kühleren, welches Princip mit der beschränkten Verwandlungsfähigkeit der Wärme gleichbedeutend ist.¹⁾ Durch die Betrachtung der monocyclischen Systeme verliert jenes Princip also seinen Charakter als ein lediglich aus der Erfahrung für die Wärmereerscheinungen gefolgertes Princip und erscheint als ein besonderer Fall eines für alle jene Systeme aus den allgemeinen Principien der Mechanik herleitbaren Satzes. Bei der Herleitung dieses Satzes mußte angenommen werden, daß die dem betrachteten System neu zugeführte cyklische Energie $dQ = -P_b \cdot q_b \cdot dt$ vorher schon als cyklische Energie in einem anderen Systeme vorhanden war; und daß sie so langsam zugeführt werde, daß q_b sich nur langsam ändere, und ebenso dann die mit einer Aenderung von q_b verknüpften Aenderungen der nicht-cyklischen p_a so langsam geschehen, daß die q_a vernachlässigt werden konnten. Damit eine derartige Ueberführung von cyklischer Energie stattfinde, müssen die beiden Systeme

¹⁾ Wesentlich ist, daß in der auf die Masseneinheit bezogenen Gleichung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik $dQ = \vartheta \cdot dS$ der integrierende Nenner ϑ unabhängig ist von der Beschaffenheit des Körpers. Die Gleichung eines Monocyclens $dQ = L \cdot d\vartheta$ gilt für das ganze System, nicht für die Masseneinheit. Also wäre das L zunächst proportional der Masse des Systems und würde also für verschiedene Quantitäten derselben Substanz bei derselben Temperatur verschiedene Werthe haben. Damit es für solche gleiche Werthe erhält, kann man auch die Gleichung $dQ = L \cdot d\vartheta$ auf die Masseneinheit beziehen, oder wenigstens bei derselben Substanz stets auf dieselbe Masse. Es bleibt aber dann noch dahingestellt ob bei anderen Substanzen das L auch für dieselbe Masse zu nehmen ist, wie bei jener ersten. Die kinetische Gastheorie zeigt, daß unter L jedesmal die mittlere lebendige Kraft je eines Atoms (oder auch Grammatoms) zu verstehen ist; diese ist dann in der That nur von der Temperatur abhängig und ihr proportional. HELMHOLTZ weist auf diese Schwierigkeit hin an einer Stelle in seinen „Principien der Statik monocyclischer Systeme, 2. Aufsatz; BORCHARDT-CRELLE's Journal für die reine und angewandte Mathematik Bd. 97, 1884, p. 325; Wissenschaftl. Abhandl. Bd. III, p. 188: „... Dann enthält $\sqrt{\vartheta}$ von veränderlichen Größen nur ... eine Weggeschwindigkeit. In der That wird bei gleichbleibender Beschaffenheit des Gases $\sqrt{\vartheta}$ durch eine solche gemessen. Für Vergleichung verschiedener Gase wird allerdings ϑ durch die lebendige Kraft eines Atoms $m q^2$, nicht q^2 , bestimmt.“ In der Vorlesung hat er diese Frage nicht berührt. Vergl. auch den 1. Aufsatz, CRELLE's Journ. ebenda p. 136, 137; Wissensch. Abh. III, p. 157, 158; sowie die Anm. 2, Wissensch. Abh. III, p. 226, veranlaßt durch einen Einwand von BOLTZMANN, den HELMHOLTZ als berechtigt anerkennt.

in gewisser Weise mit einander verbunden werden; in einer Weise, die dem Wärmeübergang bei sehr nahe gleichen Temperaturen entspricht. Dies wird im folgenden Paragraphen behandelt.

§ 85. Koppelung zweier monocyclischer Systeme. Umwandlung von cyclischer Energie in äußere Arbeit.

Wir wollen jetzt allgemein für monocyclische Systeme nachweisen, daß dem integrierenden Nenner L dieselbe Eigenschaft zukommt, die für die Definition von Temperaturgleichheit aus der Leitung und Strahlung maßgebend ist, daß nämlich zwei Systeme, für welche ¹⁾ L denselben Werth hat, miteinander verbunden werden können zu einem gemeinsamen, in welchem sich die cyclischen Bewegungen der beiden einzelnen ungestört erhalten, und welches „gekoppelte“ System dann ebenfalls denselben Werth des integrierenden Nenners hat. Es sei für den einen Körper die Zunahme seiner inneren Energie U_1 bei irgend einem (reversiblen) Prozesse:

$$dU_1 = - \sum_a P_{1a} \cdot dp_{1a} + L \cdot d\mathfrak{S}_1$$

Für den anderen:

$$dU_2 = - \sum_a P_{2a} \cdot dp_{2a} + L \cdot d\mathfrak{S}_2$$

Dann ergibt die Addition:

$$d(U_1 + U_2) = - \sum_a P_{1 \text{ oder } 2, a} \cdot dp_{1 \text{ oder } 2, a} + L \cdot d(\mathfrak{S}_1 + \mathfrak{S}_2)$$

Wir erhalten also für das aus beiden einzelnen Körpern zusammengesetzte System in diesem Falle der Gleichheit der beiden L -Werthe eine Energiegleichung, die denen jedes einzeln genommen vollkommen entspricht; $(U_1 + U_2)$ ist die Gesamtenergie U des gekoppelten Systems, $\sum_a P_{1 \text{ oder } 2} \cdot dp_{1 \text{ oder } 2}$ ist die insgesamt nach außen abgegebene Arbeit. $(\mathfrak{S}_1 + \mathfrak{S}_2)$ wird die Gesamtentropie \mathfrak{S} des Systems; $L \cdot d\mathfrak{S}$ wird gleich $dQ_1 + dQ_2$ der insgesamt zugeführten Wärmemenge und L also ebenfalls deren integrierender Nenner. Letzterer zeigt also dasselbe Verhalten wie die Temperatur bei der Vereinigung zweier gleich warmer Systeme zu einem einzigen, welche Vereinigung in thermischer Beziehung durch bloße Berührung oder freie gegenseitige Zustrahlung erreicht wird. Bei zwei gleichen rotirenden Kreiseeln würde eine solche Koppelung z. B. durch Verbindung ihrer Axen

¹⁾ Bezogen auf gleiche Quantitäten derselben Substanz, oder auf gleiche Atomzahlen verschiedener Substanzen; siehe die vorhergehende Anmerkung.

möglich sein zu einer Zeit, wo beide gleiche Drehungsgeschwindigkeit haben; mit deren gemeinschaftlichem Werth rotiren sie dann zusammen weiter, und wenn man dann durch Einwirkung irgend welcher Kräfte die Drehungsgeschwindigkeit des einen verändert, so muß die des mit ihm gekoppelten anderen sich in derselben Weise ändern. Ganz so verhalten sich auch zwei gleich warme Körper, die miteinander in Berührung gebracht werden, in Bezug auf die Temperatur bei nachfolgenden Aenderungen derselben. Tragen die rotirenden Kreisel Schwungkugeln, so kommt es für die Möglichkeit der Koppelung nicht auf Gleich- oder Verschiedenheit der potentiellen Energie der auf diese Schwungkugeln wirkenden Kräfte an, sondern nur auf die Gleichheit der cyklischen Geschwindigkeiten bezw. der L -Werthe. Entsprechend ist Wärmegleichgewicht bei der Berührung zweier Körper vorhanden, wenn die lebendige Kraft der Molekularbewegung¹⁾ für beide gleichen Werth hat, ganz unabhängig von Verschiedenheiten der potentiellen Energie der Molecularkräfte, wie sie z. B. bei Verschiedenheit des Aggregatzustandes ein und derselben Substanz vorhanden ist und durch die latente Wärme gemessen wird.

Schließlich wollen wir noch den Mechanismus der Umwandlung von innerer Energie in äußere Arbeit näher ins Auge fassen. Die Axe eines rotirenden Kreisels sei mit Schwungkugeln versehen, auf welche eine äußere Kraft ($-P_a$) wirke. Es sei etwa, wie beim Centrifugalregulator, eine Verbindung von den Stangen der Schwungkugeln zu einem Ring, der die Axe umgiebt, hergestellt, so daß dieser Ring gehoben wird, wenn die Rotationsgeschwindigkeit zunimmt und die Schwungkugeln in Folge der vergrößerten Centrifugalkraft weiter von der Axe entfernt werden. An dem Ring sei dann eine Wagschale befestigt, auf welche veränderliche Gewichte aufgesetzt werden können. Das ganze an den Schwungkugeln ziehende Gewicht ist dann die äußere Kraft ($-P_a$); der Zug, mit dem umgekehrt die rotirenden Schwungkugeln dieses Gesamtgewicht in die Höhe ziehen, ist $+P_a$. Wenn letzterer Zug thatsächlich eine Hebung um dp_a bewirkt, so ist $P_a dp_a$ die vom System geleistete äußere Arbeit. Eine solche wirkliche Hebung können wir erreichen, indem wir die auf der Wagschale befindlichen Gewichte (continuirlich) vermindern; dann wird der Rest in die Höhe gehoben. Gleichzeitig wird dann durch die Vergrößerung des Abstandes der Schwung-

¹⁾ Im Sinne der Anmerkung auf voriger Seite.

kugeln von der Axe die Drehungsgeschwindigkeit vermindert. Es findet Umwandlung von lebendiger Kraft der cyklischen Bewegung in äufere Arbeit statt, und zwar in einer Weise, die einer reversiblen der Thermodynamik entspricht. Der Proceß würde einem adiabatischen entsprechen, bei Vornahme in dem beschriebenen Sinne z. B. der Ausdehnung eines Gases mit Arbeitsabgabe $p dv$ nach außen und gleichzeitiger Abkühlung.

Die zweite Möglichkeit, Wärmeenergie reversibel in äufere Arbeit zu verwandeln, besteht in isothermer Wärmezufuhr z. B. zu einem sich dabei ausdehnenden Gase. Dabei muß Berührung des letzteren hergestellt werden mit einem sehr großen, nur unendlich wenig heißeren Wärmereservoir. Dieser Berührung würde die Koppelung zweier Kreisel in der zu Anfang dieses Paragraphen auseinandergesetzten Weise entsprechen. Bei zwei gleichen Kreiseln könnte diese Koppelung bei gleicher Rotationsgeschwindigkeit geschehen. Allgemein aber wäre zu verlangen, daß sie bei gleichen Werthen der lebendigen Kraft L geschieht, wie wir oben als einer isothermen Vereinigung zweier Systeme entsprechend erkannten. Eine solche Koppelung will ich der Kürze halber „isomere“ Koppelung nennen, von ἴσον μέτρον, gleicher Nenner; weil bei ihr die integrierenden Nenner L von dQ , entsprechend der Temperatur, für beide Kreisel gleiche Werthe haben. Eine derartige isomere Koppelung kann z. B. ausgeführt werden durch indirecte Verbindung der Axen beider Kreisel vermittelt eines Mechanismus vom richtigen Uebersetzungsverhältniß. Bringt man mit einem Kreisel von sehr großer Masse in isomere Koppelung einen zweiten Kreisel mit Schwungkugeln und dem an ihnen befestigten beschriebenen Apparat, welcher zweite Kreisel einen nur überaus wenig kleineren Werth des L hat, so geht Rotationsenergie auf letzteren Kreisel über, hebt die Gewichte und wird also in äufere Arbeit verwandelt.

Wenn wir, analog dem heißeren Wärmereservoir und dem Refrigerator in CARNOT's Kreisproceß, zwei Kreisel von sehr großer Masse, einen schneller und einen langsamer laufenden zur Verfügung haben, so können wir unter Benutzung des Kreisels mit Schwungkugeln in reversibler Weise dem schneller laufenden großen Kreisel cyklische Energie entnehmen, einen Theil derselben an den langsamer laufenden abgeben, während wir den Rest als äufere Arbeit gewinnen. Die Größe dieses Restes wäre dann in derselben Weise durch die lebendigen Kräfte der beiden großen Kreisel als integrierende Nenner gegeben, wie durch die Temperaturen des Reservoirs bei CARNOT bezw. CLAUDIUS.

Bei den rotirenden Kreiseln gäbe es nun auch noch andere Mechanismen, durch die eine Verwandlung von cyklischer Energie in äufere Arbeit bewirkt würde.¹⁾ Durch Zwischenschaltung von Uebersetzungsrädern o. ä. gäbe es auch noch andere Möglichkeiten der Koppelung zweier Kreiseln, als der isomeren. Um die Analogie der Kreiseln mit der Wärmebewegung vollständig zu haben, müssen wir von derartigen Mechanismen absehen, und vielmehr die Grundvoraussetzung hinzufügen, dafs „wir kein anderes Mittel haben, direct auf die innere Bewegung der gegebenen monocyclischen Systeme zu wirken, als durch isomere Koppelung mit anderen Systemen, und dafs für jedes einzelne der koppelbaren Systeme ein einziger bestimmter integrierender Nenner besteht, welcher die ungestörte Koppelung mit dem gleich grofsen Nenner eines anderen Systems zuläfst, wie dies in den oben angeführten Beispielen von Kreiseln der Fall sein würde.

Dafs wir die Wärmebewegung der Atome nicht directer angreifen und verwandeln können, als es der Fall ist, hängt doch auch nur davon ab, dafs wir unsere Einwirkungen nicht auf bestimmte, in bestimmter Richtung vorgehende Atome isoliren können, sondern nothwendig immer alle eines bestimmten Raumbezirkes gleichmäfsig treffen müssen. Es beruht nur auf der Beschränkung der uns zu Gebote stehenden Methoden, und nicht im Wesen der Bewegung. Eben deshalb dürfen wir ähnliche Beschränkungen unseres Eingreifens auch für die hier besprochenen analogen Fälle voraussetzen, ohne die Natur des Problems zu verändern.“ Wenn wir uns in dieser Weise Beschränkung auf isomere Koppelungen auferlegen, so wird, wie nunmehr aus der Gesammtheit der Auseinandersetzungen dieses Abschnittes ersichtlich ist, das Verhalten der cyclischen Systeme in jeder Beziehung analog dem Verhalten warmer Körper, wobei die lebendige Kraft der inneren cyclischen Bewegung die der Temperatur entsprechende Gröfse ist, letzteres insbesondere auch in Bezug auf das durch den zweiten Hauptsatz ausgesprochene Gesetz für die beschränkte Verwandelbarkeit von innerer Energie in äufere Arbeit.²⁾

¹⁾ Man könnte z. B. von einem bestimmten Augenblicke an den Kreiseln mittelst eines sich auf seiner Axe aufwickelnden Fadens eine vorher ungespannte Spiralfeder spannen lassen, so lange, bis die ganze Rotationsenergie in Spannkraft der Feder umgesetzt ist. A. d. H.

²⁾ Die Auseinandersetzungen des letzten Paragraphen hat HELMHOLTZ in der Vorlesung nur kurz angedeutet. Im Vorstehenden sind diese Andeutungen unter Zuhülfenahme seines Notizbuches ausgeführt. Die obige in Anführungs-

Zweiter Abschnitt.

Kinetische Gastheorie.

Erstes Kapitel.

Elemente der Theorie.

§ 86. Grundlegende Vorstellungen.

Dafs die Analogie mit den monocyclischen Systemen nur dann die Eigenthümlichkeiten der Wärmebewegung erklären kann, wenn man eine beschränkte Angreifbarkeit der letzteren annimmt, darauf wurden wir gerade am Schlufs des vorigen Kapitels wieder unabweisbar hingeführt. Die Begründung ist darin zu suchen, dafs die Wärmebewegung eine unregelmäßige Bewegung einer ungeheuren Anzahl von Atomen ist, deren jedes sich unabhängig von seinen Nachbarn bewegt, so dafs zwischen den nächst benachbarten Atomen sowohl in Bezug auf Gröfse der resultirenden Geschwindigkeit, als auch auf die Richtung ihrer Bewegung keinerlei Uebereinstimmung herrscht. Bei der ungeheuren Anzahl von Atomen werden aber in Bezug auf den mittleren Zustand je eines Atoms die Unregelmäßigkeiten für die einzelnen verschwinden; denn irgend eine bestimmte Phase der Bewegung eines einzelnen Atoms wird bei deren außerordentlich großer Gesamtzahl in jedem Augenblick immer noch an zahlreichen Stellen gerade bei einem Atome auftreten. Die Gesamtwirkung der ganzen Bewegung ist daher so, als ob alle Atome denselben mittleren Bewegungszustand hätten. In Folge dessen wird auch — bei unveränderter Temperatur — die lebendige Kraft der Molecularbewegung und die potentielle Energie der zwischen den einzelnen Atomen wirkenden Kräfte einen constanten Werth behalten; und darin liegt die Uebereinstimmung mit den monocyclischen Bewegungen. Indem wir soeben von potentieller Energie sprachen, nahmen wir stillschweigend an, dafs die Atomkräfte conservative

zeichnen eingeschlossene Stelle ist seinen „Principien der Statik monocyclischer Systeme,“ erster Aufsatz, CRELLE'S JOURNAL l. c. p. 136; Wissenschaftl. Abh. III, p. 157, entnommen. Gar nicht erwähnt hat HELMHOLTZ die Reciprocitätsgesetze, die er aber in der Vorlesung über Mechanik gebracht hat; siehe Bd. I, § 79; insbesondere die Sätze zur Thermodynamik, ebenda p. 379, Nr. 4 und 5; p. 380 Nr. 6.

A. d. H.

seien, wozu wir nach allen beobachteten Energieumsetzungen allen Grund haben; wahrscheinlich sind es Anziehungs- oder Abstofsungskräfte der einzelnen Atome untereinander, die eine beliebige Function von deren gegenseitiger Entfernung sein können. An eine vollständige Behandlung der Bewegung der einzelnen Atome unter dem Einfluss dieser Kräfte ist gar nicht zu denken; kann man doch schon nicht einmal die Bewegungsgleichungen des „Dreikörperproblems“ vollständig integrieren, geschweige denn der überaus vielen Atome. Denn mit solchen müssen wir rechnen, selbst wenn wir auch nur die Wärmebewegung in einem einzigen Wassertropfen behandeln wollen; nach den wahrscheinlichsten Schätzungen über die Gröfse der Atome, wie sie z. B. Sir WILLIAM THOMSON ausgeführt hat, kommt heraus, dafs, wenn man sich den Wassertropfen auf die Gröfse des ganzen Erdballes vergrößert dächte, die einzelnen Atome etwa von der Gröfse einer Erbse vorzustellen wären.

Für die gleichförmigen Mittelwerthe der Bewegungswirkungen haben sich nun bisher nur für einen Aggregatzustand aus einer verhältnifsmäfsig einfachen Theorie derselben fast alle empirisch beobachteten Gesetze des thermischen Verhaltens herleiten lassen; nämlich für die Wärmebewegung der Gase. Den ersten Versuch hierzu hat DANIELL BERNOULLI gemacht; der Engländer WATERSTON hat im Jahre 1845 der Royal Society zu London eine Gastheorie eingereicht, die unveröffentlicht blieb;¹⁾ bekannt geworden ist dann aber die vollständig durchgeführte Theorie des Berliner Gymnasiallehrers KRÖNIG, die von CLAUSIUS aufgenommen wurde. Nach ihnen beruhen die den Gasen eigenthümlichen Eigenschaften wesentlich darauf, dafs die Gase aus Atomen bestehen — oder richtiger aus Molekeln, die meistens aus je 2 Atomen zusammengesetzt sind; sagen wir daher bis auf Weiteres: aus Partikeln, — welche sich mit sehr grofser Geschwindigkeit fortbewegen; indem sie zu vielen sehr schnell hintereinander gegen die sie einschließenden Wände anstofsen, bringen sie den Druck auf diese hervor. Die Kräfte, welche die Partikeln eines Gases untereinander ausüben, sind verschwindend gering; zwar nicht bewiesen, aber doch wahrscheinlich wird dies dadurch, dafs bei allen Gasen die Ausdehnung durch Erwärmung dieselbe ist; entweder müfste man nun annehmen, dafs die Kräfte der Molekeln aufeinander unabhängig wären von der Be-

¹⁾ Veröffentlicht 1892 in den Philos. Transact. 183, A, p. 1—79, durch Lord RAYLEIGH. A. d. H.

schaffenheit des Gases: was unwahrscheinlich ist; oder man nimmt als wahrscheinlicher an, daß überhaupt keine Kräfte zwischen Gasmolekeln wirken. Daß letzteres (nahezu) zutrifft, wird bewiesen durch den GAY-LUSSAC'schen Versuch (Seite 183 u. 184, s. auch im Folgenden Seite 410, Anm. 1), dem zu Folge bei Gasen durch Vergrößerung des Abstandes ihrer Molekeln von einander keine innere Arbeitsleistung stattfindet. Nun sind bei den Gasen, wie ihre geringe Dichtigkeit beweist, die gegenseitigen Abstände der Molekeln groß; und es liegt daher nahe anzunehmen, daß gerade in Folge dieses Umstandes auch keine Cohäsionskräfte mehr zwischen ihnen thätig sind. In der That: erst wenn man durch Compression und Temperaturerniedrigung die Molekeln einander nähert, treten merkbare Kräfte zwischen ihnen auf, und schließlicly hört dann auch der gasförmige Zustand auf, und es tritt Verflüssigung ein.

Wenn nun auf die Gasmolekeln keine Kräfte wirken, so bewegen sie sich mit constanten Geschwindigkeiten und unveränderten Richtungen geradeaus fort. Zwar werden sie in ihrem Wege mit anderen Molekeln zusammenprallen; aber die Dauer einer solchen Collision, während deren sich die Molekeln so nahe kommen, daß sie auf einander wirken, ist doch sehr klein gegenüber den Zeiten, während welcher sie sich ungestört geradeaus bewegen; in Folge dessen wird durch die Collisionen nicht merklich etwas daran geändert, daß die Gasmolekeln im Großen und Ganzen keine Kräfte aufeinander ausüben.

§ 87. Ableitung der Gasgesetze bei Vernachlässigung der Zusammenstöße.

Indem wir vorläufig von den gegenseitigen Zusammenstößen völlig absehen, wollen wir zeigen, wie aus den entwickelten Grundvorstellungen die Gasgesetze sich ergeben. Das betrachtete Gas erfülle ein Parallelepiped, dessen Kanten in der x - bzw. y - bzw. z -Richtung die Längen a , b , c haben mögen. Alle denkbaren Bewegungsrichtungen sollen vollkommen gleichmäßig vorkommen. Wir betrachten zunächst eine Partikel, die sich nur in der x -Richtung bewege. Wenn u die Geschwindigkeit ist, so wird die Länge a in in der x -Richtung des Parallelepipeds während der Zeit $\frac{a}{u}$ durchlaufen, und eine Partikel braucht zum Hin- und Hergang die Zeit $\frac{2a}{u}$, in welchem Intervalle also die Stöße dieser Molekel gegen die

eine der senkrecht zur x -Axe gelegenen Flächen sich wiederholen. Die Zahl dieser Stöße ist pro Zeiteinheit mithin:

$$\frac{u}{2a}$$

Die Partikel kommt mit der Bewegungsquantität mu zu der Wand heran; die Einwirkung der Wand auf sie besteht darin, diese Bewegungsquantität zunächst zu vernichten, und dann — vollkommene Elasticität vorausgesetzt — der Partikel die entgegengesetzt gerichtete gleich große Bewegungsquantität zu ertheilen; kommt sie also mit $+mu$ an, so prallt sie mit $-mu$ zurück und die Gesamtänderung der Bewegungsquantität ist gleich $2mu$. Bei jedem Anprall wirkt also die Wand auf eine Partikel mit dieser Aenderung der Bewegungsquantität; bei den an Zahl $\left(\frac{u}{2a}\right)$ während der Zeiteinheit betragenden Stößen dieser selben Partikel gegen die Wand ist die Summe der erzeugten Bewegungsquantitätsänderungen gleich:

$$\left(\frac{u}{2a}\right) \cdot 2mu = \frac{mu^2}{a} \quad (25)$$

Aenderung der Bewegungsquantität pro Zeiteinheit, das heißt: Produkt aus Masse und Beschleunigung ist aber das Maß der Kraft, in diesem Falle derjenigen der Wand auf die eine Partikel. Für die sämtlichen in der x -Richtung hin- und herfahrenden Theilchen wird diese Kraft der Wand:

$$\sum \frac{mu^2}{a} \quad (25a)$$

Diese Kraft wäre zunächst als Summe von lauter Momentankräften discontinuirlich; bei der ungeheuer großen Anzahl von Partikeln folgen die einzelnen Stöße aber überaus schnell aufeinander, so daß die Kraft continuirlich wird.

Die entwickelte Schlufsweise können wir sogleich verallgemeinern. Wir nehmen beliebige Bewegungsrichtung einer Partikel in dem Parallelepipet an, und u sei die x -Componente ihrer Geschwindigkeit. Dann wird durch zwischen zeitliches Anprallen an eine andere als die betrachtete Wand Nichts daran geändert, daß die Zahl der Stöße gegen letztere pro Zeiteinheit $\left(\frac{u}{2a}\right)$ beträgt. Denn durch Anprall gegen die anderen Wände, die der x -Axe parallel sind, wird zwar die y - oder die z -Componente der Geschwindigkeit umgekehrt; die x -Componente aber behält ihren Werth u . Gleichung

(25) bleibt also bestehen und ebenso, daß die Kraft der Wand gegen die anprallenden Theilchen gleich ist:

$$\sum \frac{m u^2}{a} \quad (25a)$$

wo u für die verschiedenen Theilchen verschiedene Werthe haben kann. Nun ist bc die Größe der betrachteten Fläche senkrecht zur x -Axe, und da die Kraft der Wand in einem Gegendruck gegen den Druck der anprallenden Partikeln besteht, ist dieser Gegendruck p bezogen auf die Flächeneinheit gleich dem oben gefundenen Werthe dividirt durch die Fläche, also:

$$p = \frac{\sum m u^2}{a b c}$$

Die lebendige Kraft aller Partikeln ist gleich:

$$\frac{1}{2} \sum m (u^2 + v^2 + w^2) = \frac{1}{2} (\sum m u^2 + \sum m v^2 + \sum m w^2)$$

Wenn nun alle Geschwindigkeitsrichtungen vollkommen gleichberechtigt vorkommen, so ist:

$$\sum m u^2 = \sum m v^2 = \sum m w^2$$

und wenn die gesammte lebendige Kraft mit L bezeichnet wird:

$$L = \frac{3}{2} \sum m u^2 \quad (26)$$

Führen wir noch für das Volumen abc des betrachteten Parallelepipeds die Bezeichnung v ein, so wird schließlich:

$$p v = \frac{2}{3} L \quad (27)$$

Machen wir jetzt noch die uns von der Betrachtung der cyklischen Systeme her bereits motivirte Annahme, daß die lebendige Kraft der Molecularbewegung der absoluten Temperatur proportional sei, so haben wir in vorstehender Gleichung das combinirte BOYLE-MARIOTTE'sche und GAY-LUSSAC'sche Gesetz gewonnen.¹⁾

Weiter kommen wir durch die Theorie zunächst nicht; welcher Proportionalitätsfactor in die Beziehung zwischen L und der Temperatur eintritt, können wir erst erkennen, wenn wir näher untersuchen, wie die einzelnen Grade der Geschwindigkeit, die verschiedenen Werthe von u , v , w vertheilt sind zwischen den Partikeln. Diese

¹⁾ CLAUSIUS hat gezeigt, wie sich die Gleichung (27) ohne jede besondere Voraussetzung über die Molecularbewegung in Bezug auf Zusammenstöße u. ä. als Consequenz seines Virialsatzes ergibt. Siehe: Sitz.-Ber. Niederrhein. Ges. Bonn 27, p. 114, 1870; Pogg. Ann. 141, p. 125, 1870; Jubelbd. p. 411, 1874.

Vertheilung muß dann weiterhin offenbar eine solche sein, daß sie durch die Zusammenstöße der Partikeln unter einander nicht geändert wird. Deshalb, und weil wir ja auch bei der Ableitung der Gleichung (27) noch keine Rücksicht genommen haben darauf, daß die Partikeln unterwegs zusammenprallen, müssen wir uns weiter die Gesetze dieser Collisionen klar machen, durch welche die Partikeln die Richtung ihres Weges und auch die Größe ihrer Geschwindigkeit ändern. Die jetzt noch fehlende Verallgemeinerung der Gültigkeit der Gleichung (27) werden wir dann auf Seite 384, und auf Seite 400 ff. nachholen.

§ 88. Berechnung der Geschwindigkeit der Partikeln.

Wenn wir die Gleichung (27) auch noch nicht einwandfrei begründet haben, können wir sie doch schon benutzen, um die mittlere resultirende Geschwindigkeit c der Wärmebewegung zu berechnen. Wenn wir allen Partikeln diese mittlere absolute Geschwindigkeit c beigelegt denken, so wird:

$$L = \frac{\sum m}{2} \cdot c^2$$

Wenden wir die Gleichung (27) auf die Masseneinheit eines Gases an, so ist $\sum m = 1$, und wie in der Thermodynamik:

$$p v = R \cdot \vartheta$$

Für R setzen wir seinen Zahlenwerth aus der Anmerkung zu Seite 196 ein:

$$R = \frac{29,26}{d} \cdot g$$

wo d die Dichtigkeit des betreffenden Gases bezogen auf diejenige der Luft, und g die Schwerebeschleunigung = 9,809 m/sec² bedeutet. Die Gleichung (27):

$$p v = \frac{2}{3} L$$

ergiebt daher:

$$\frac{29,26 \cdot 9,809}{d} \cdot \vartheta = \frac{1}{3} c^2$$

oder:

$$c = \sqrt{\frac{3 \cdot 29,26 \cdot 9,809}{d} \cdot \vartheta} \frac{\text{m}}{\text{sec}}$$

Für 0° C ist $\vartheta = 273$ zu setzen, und für Luft, für welche $d = 1$ ist, wird also:

$$c = \sqrt{3 \cdot 29,26 \cdot 9,809 \cdot 273} = 485 \frac{\text{m}}{\text{sec}}$$

Für andere Gase wird bei 0° C:

$$c = \frac{485}{\sqrt{d}} \cdot \frac{\text{m}}{\text{sec}}$$

und es folgt z. B. noch für:

Sauerstoff	461	m	pro	Secunde
Stickstoff	492	„	„	„
Kohlensäure	393	„	„	„
Wasserstoff	1842	„	„	„

Das sind enorm große Geschwindigkeiten schon bei 0° C, größer als diejenigen von Flintenkugeln, und sie wachsen noch bei Erwärmung proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur. Aber die große Häufigkeit der Zusammenstöße mit anderen Partikeln hat zur Folge, daß nur ungemein kurze Wege mit jenen Geschwindigkeiten geradeaus zurückgelegt werden.

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß die berechneten Zahlen ihrer Herleitung gemäß die Geschwindigkeiten derjenigen Partikeln angeben, welche den Mittelwerth der lebenden Kraft in sich haben. Es ist die Quadratwurzel aus dem Mittelwerth des c^2 ; der mittlere absolute Werth von c selbst würde sich etwas verschieden ergeben; wir würden ihn erst berechnen können, wenn wir das Vertheilungsgesetz der einzelnen Werthe von c unter die Partikeln kennen. Es kommt aber auf diesen unbedeutenden Unterschied hier nicht an.

Zweites Kapitel.

Mechanik der Zusammenstöße.

§ 89. Allgemeines über die Zusammenstöße der Partikeln untereinander.

Zur Annahme solcher am Schlusse der vorigen Paragraphen besprochenen und zwar häufig eintretenden Collisionen nöthigen uns unter anderen die Thatsachen, daß zwei übereinandergeschichtete Gase sich nicht mit großer Schnelligkeit mischen, sondern zur Diffusion ihre Zeit brauchen; und daß scharfbegrenzte Luftströme existiren, also deren bewegte Partikeln nicht mit langen Wegen seitlich herausfahrend die Ruhe der umgebenden Luft stören. Die Gasmolekeln dürfen also keineswegs als nahezu ausdehnungslos angesehen werden, was nur dann erlaubt wäre, wenn die Zusammenstöße untereinander sich in den beobachteten Erscheinungen in keinerlei Weise geltend machen würden. KRÖNIG hatte ursprünglich die Theorie in der

Weise durchgeführt, daß er die herum fliegenden Gaspartikeln Vergleich mit elastischen Kugeln; dann kamen in der That Collisionen vor, auf die er die Gesetze des Stofses elastischer Kugeln anwendete. CLAUSIUS hat nachher gezeigt, daß es nicht nöthig ist, sich auf die Vorstellung des elastischen Stofses zu beschränken, sondern daß die Gaspartikeln ganz in derselben Weise sich bewegen werden, wenn sie, sobald sie in große Nähe gekommen sind, mit sehr starken anziehenden oder abstofsenden Kräften auf einander einwirken. Denn einerseits, wenn zwei kuglige elastische Bälle, indem sie sich fortbewegen, irgendwie zusammenstoßen, so fliegen sie wieder von einander ab; die Mechanik des Stofses ergibt sich dadurch, daß man sich die Tangentialebene für die Berührungspunkte der Kugeln gelegt denkt. Sie nähern sich zu Anfang dieser Tangentialebene, in welcher sie zusammenstoßen; für den Augenblick des Stofses zerlegt man dann ihre Geschwindigkeiten am besten in Componenten, deren je eine senkrecht ist zur Tangentialebene, oder deren Richtung zusammenfällt, wenn es Kugeln sind, mit der Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte. Je zwei andere Geschwindigkeitscomponenten liegen in der Tangentialebene selbst; in Bezug auf diese anderen Componentenpaare der Geschwindigkeiten, die in der Tangentialebene liegen, ergeben sich keine Veränderungen durch den Stofs. Der Stofs bewirkt nur Veränderungen der Geschwindigkeitscomponenten senkrecht zur Tangentialebene; nach dem Stofse werden sich die beiden Kugeln wieder voneinander trennen, und zwar je nach dem Uebergewicht der einen oder der anderen in die Richtung des Lothes fallenden Bewegungscomponente, oder der einen oder der anderen Masse, werden sie entweder in gleicher Richtung fortgehen können, nur die eine, vorangehende, mit größerer Geschwindigkeit; oder auch nach entgegengesetzten Richtungen aus einander fliegen können. Das war die ursprüngliche Voraussetzung von KRÖNIG. Man kommt aber andererseits genau zu demselben Resultat, wenn man sich die Gaspartikeln denkt als solche Kugeln oder untheilbare Massen, welche auf einander in größerer Entfernung gar nicht wirken; welche aber, wenn sie sehr nahe kommen, in moleculare Distanz, dann mit relativ sehr starken Kräften auf einander wirken, und zwar ist dabei es zunächst wenigstens für die Haupterscheinungen einerlei, ob man anziehende oder abstofsende Kräfte annimmt. Wenn man anziehende Kräfte hat, so sind die Bewegungen der einen um die andere Partikel oder beider um den gemeinsamen Schwerpunkt ungefähr solche Bewegungen, wie sie stark excentrische Kometen um die Sonne beschreiben. Da wissen wir, daß dergleichen Körper,

die sich mit sehr großen Kräften in der Nähe anziehen, z. B. nach dem NEWTON'schen Gravitationsgesetze Hyperbeln um ihren Schwerpunkt beschreiben, und dann wieder aus einander fliegen, wie in Fig. 37 gezeichnet. Sobald nun die beiden bewegten Körperchen wieder sehr weit abgekommen sind von dem Ort ihres Zusammenstoßes, so daß sie wieder aus dem Bereich der gegenseitigen Kräfte herausgekommen sind, so fallen die entfernteren Theile dieser Hyperbeln mit ihren Asymptoten zusammen; die Bahnen sind also wieder gerade Linien. Ueberhaupt, welches auch das Gesetz der

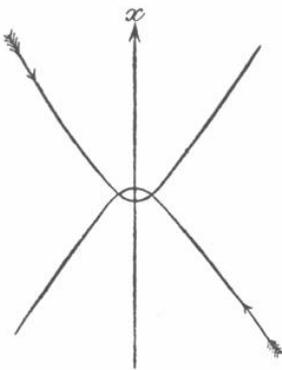


Fig. 37.

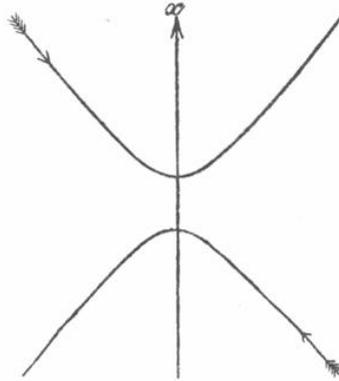


Fig. 38.

Anziehung sei: indem die Theilchen wieder von einander fliegen, werden nothwendig, sobald sie soweit von einander gekommen sind, daß ihre Anziehungskräfte nicht mehr erheblich wirken, ihre Bahnen übergehen in gerade Linien. Andererseits, wenn sie sich gegenseitig abstossen, so treten ähnliche Bahnen ein; nur werden sie dann gar nicht um den Schwerpunkt herumlaufen, sondern sie werden vor ihm umkehren und werden wieder zurückgehen, wie in Fig. 38 gezeichnet; aber die Folgerung bleibt dieselbe, daß, sobald sie in größerer Entfernung von dem Orte sind, wo sie am nächsten an einander waren, also so weit, daß keine merkliche Einwirkung der abstossenden Kräfte mehr stattfindet, sie in geraden Linien weitergehen werden.

§ 90. Geschwindigkeitsänderungen durch einen gegenseitigen Zusammenstoß.

Die Gesetze der weiteren Bewegungen zweier Partikeln, nachdem sie in gerade Linien übergegangen sind, kann man immer leicht bestimmen nach den allgemeinen Principien, die bei einer

solchen kurzen Einwirkung irgend zweier bewegter Körper auf einander immer wieder zur Geltung kommen. Das eine ist das allgemeine Princip von der Erhaltung der Bewegung des Schwerpunktes. Die Bewegung des gemeinsamen Schwerpunktes zweier solcher bewegter Theilchen kann nicht geändert werden durch irgend welche Einwirkungen, welche die Körper auf einander ausüben; sie könnte nur geändert werden durch Beeinflussung von äußeren Körpern, die auf die beiden einwirken würden. Die Geschwindigkeit des Schwerpunktes findet man nun nach den allgemeinen Gesetzen der Bewegung einfach folgendermaßen. Für drei rechtwinklige Coordinatrichtungen bezeichnen wir in den geradlinigen anfänglichen Bahnen die Geschwindigkeitscomponenten mit u, v, w für die x -Richtung bezw. die y -Richtung bezw. die z -Richtung, und versehen die auf das eine Theilchen bezüglichen Gröößen mit dem Index 1, die auf das andere mit 2. Die Massen der beiden Partikeln seien m_1 und m_2 . Dann ist vor der Annäherung die x -Componente der Geschwindigkeit des Schwerpunktes:

$$\frac{m_1 u_1 + m_2 u_2}{m_1 + m_2}$$

und entsprechend die y - und z -Componente. Diese Werthe werden durch keinerlei gegenseitige Einwirkung der beiden Partikeln verändert; weder durch die Thätigkeit anziehender oder abstofsener Kräfte bei der Annäherung, noch durch directen Zusammenstoß. Bezeichnen wir die Gröößen für die geradlinigen Bahnen nach Ablauf der Annäherung mit großen Buchstaben, so würde der Satz von der Erhaltung des Schwerpunktes die Gleichheit der Zähler obigen Ausdrucks vor und nach dem Stoß (im weiteren Sinne), oder Gleichheit der sogenannten Bewegungsmomente des Schwerpunktes ergeben:

$$m_1 u_1 + m_2 u_2 = m_1 U_1 + m_2 U_2 \quad (28)$$

Wozu zwei ebensolche Gleichungen für die beiden anderen Coordinatenrichtungen kommen würden. Eine vierte Gleichung würden wir aus dem Satz von der lebendigen Kraft erhalten. Nun sollten die betrachteten Lagen vor und nach dem Stoße (im weiteren Sinne) außerhalb des Bereiches der gegenseitigen Kraftwirkung der Partikeln liegen, sodaß man also — wenn letztere stets in dieser hinreichenden Entfernung von einander gehalten würden — die eine Lage in die andere ohne Arbeitsleistung überführen könnte. Daraus folgt

dann die Gleichheit der Werthe der lebendigen Kraft vor und nach dem Zusammenstoß:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m_1 (u_1^2 + v_1^2 + w_1^2) + \frac{1}{2} m_2 (u_2^2 + v_2^2 + w_2^2) = \\ = \frac{1}{2} m_1 (U_1^2 + V_1^2 + W_1^2) + \frac{1}{2} m_2 (U_2^2 + V_2^2 + W_2^2) \end{aligned}$$

Diese Gleichung vereinfacht sich, wenn wir die Coordinatenachsen in ähnlicher Weise zweckmäßsüß legen, wie vorhin auf S. 378 für den Stoß elastischer Kugeln besprochen. Wir können ihre Richtung nämlich so wählen, daß $v_1 = v_2$ und $w_1 = w_2$ wird. Dies erreichen wir folgendermaßen. Wir bilden die Componenten der relativen Bewegung beider Partikeln gegen einander vor dem Stöße in einem zunächst beliebigen Coordinatensystem; es sind: $(u_1 - u_2)$, $(v_1 - v_2)$, $(w_1 - w_2)$. Sie sollen vom Anfangspunkte aus abgetragen und ihre Resultante gebildet werden; in die Richtung der letzteren verlegen wir alsdann die x -Axe. Dadurch wird $(u_1 - u_2)$ gleich dieser Resultante, während $(v_1 - v_2)$ und $(w_1 - w_2)$ verschwinden. Bei dieser Wahl des Coordinatensystems haben die beiden Partikeln in den y - und z -Richtungen vor dem Stöße keine relative Bewegung gegen einander. Nun kommt es offenbar für die Vorgänge beim „Stöße“ nur auf die relative Bewegung an, nicht auf die absolute, die man doch nicht kennen kann. In Bezug auf die Bewegung in der y - z -Ebene verhalten sich die beiden Partikeln also geradeso, als ob sie keine hätten; der Stoß ändert Nichts an ihr, und nach dem Stöße ist die Bewegung dieselbe wie vor ihm. Es werden also sein:

$$V_1 = v_1 = V_2 = v_2 \quad \text{und} \quad W_1 = w_1 = W_2 = w_2$$

und die Gleichung der lebendigen Kraft vereinfacht sich zu¹⁾ (bei Fortlassung des Factors $\frac{1}{2}$):

$$m_1 u_1^2 + m_2 u_2^2 = m_1 U_1^2 + m_2 U_2^2 \tag{29}$$

¹⁾ Die Gleichung (29) und die ihr entsprechenden für die anderen Geschwindigkeitscomponenten würde man auch ohne die von HELMHOLTZ angeführte specielle Wahl des Coordinatensystems erhalten, wenn man folgende Zerlegung des Satzes von der lebendigen Kraft vornimmt. Sie gilt nur für die Bewegung freier Massenpunkte, deren Differentialgleichungen die mit (113) bezeichneten auf Seite 194 des I. Bandes dieser Vorlesungen sind:

$$m_a \cdot \frac{d^2 x_a}{dt^2} = X_a \tag{113}$$

ohne Hinzutritt der von den Bedingungsgleichungen $\varphi = \text{const}$ u. s. w. herührenden Glieder von der Form: $\lambda \frac{\partial \varphi}{\partial x}$ u. s. w. Wenn letztere, wie in (113)

l. c. fehlen, so erhält man wie dort durch Multiplication mit $\frac{dx_a}{dt}$, aber Addition nur aller auf die x -Bewegung bezüglichen Gleichungen:

Bei der getroffenen Wahl der Coordinatenrichtungen haben die beiden Partikeln eine relative Bewegung zu einander nur in der x -Richtung; in dieser nähern sie sich bis zu einem Maximum des Abstandes, um sich dann wieder von einander zu entfernen. Im Momente der größten Annäherung oder der Umkehr ist ihre relative Geschwindigkeit auch in der x -Richtung gleich Null; die in diesem Augenblicke noch übrig bleibende gemeinsame x -Geschwindigkeit kann man sich gleich Null gesetzt denken; die beiden Theilchen bewegen sich dann in jenem Augenblicke parallel zu einander und zu der y - x -Ebene; ihre Verbindungslinie oder die Verbindungslinie ihrer Schwerpunkte beim kürzesten Abstand ist also die Richtung der x -Axe. Für die Lage der Bahnen der beiden Theilchen zur x -Axe erhalten wir mithin etwa das Bild von Fig. 37 oder von Fig. 38.

$$\sum m_a \cdot \frac{d^2 x_a}{dt^2} \cdot \frac{dx_a}{dt} = \sum X_a \cdot \frac{dx_a}{dt} \quad (113a)$$

Durch Addition nur aller auf die y -Bewegung, bzw. nur aller auf die x -Bewegung bezüglicher Gleichungen erhält man zwei entsprechende Gleichungen für die y_a und die x_a . Statt (113a) kann man auch schreiben:

$$\frac{d}{dt} \sum \frac{1}{2} m_a \cdot \left(\frac{dx_a}{dt} \right)^2 = \sum X_a \cdot \frac{dx_a}{dt} \quad (114)$$

\sum entweder über alle x_a oder über alle y_a oder über alle x_a . Führen wir nun für die auf die verschiedenen Richtungen bezüglichen Theile der lebendigen Kraft besondere Bezeichnungen ein:

$$L_x = \sum \frac{1}{2} m_a \left(\frac{dx_a}{dt} \right)^2; \quad L_y = \sum \frac{1}{2} m_a \left(\frac{dy_a}{dt} \right)^2; \quad L_z = \sum \frac{1}{2} m_a \left(\frac{dz_a}{dt} \right)^2 \quad (114a)$$

so erhalten wir statt (114b) l. c. jetzt die drei Gleichungen:

$$\frac{dL_x}{dt} = \sum X_a \cdot \frac{dx_a}{dt}$$

$$\frac{dL_y}{dt} = \sum Y_a \cdot \frac{dy_a}{dt}$$

$$\frac{dL_z}{dt} = \sum Z_a \cdot \frac{dz_a}{dt}$$

Die Anwendung der ersten dieser Gleichungen auf das vorliegende Problem des Stosses zweier Partikeln liefert die obige Gleichung (29) ohne specielle Wahl des Coordinatensystems, wozu noch die entsprechenden Gleichungen:

$$m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 = m_1 V_1^2 + m_2 V_2^2$$

$$m_1 w_1^2 + m_2 w_2^2 = m_1 W_1^2 + m_2 W_2^2$$

treten würden.

A. d. H.

Die beiden Gleichungen (28) und (29) wollen wir in der Form schreiben:

$$m_1 \cdot (u_1 - U_1) = m_2 \cdot (U_2 - u_2) \quad (28a)$$

$$m_1 \cdot (u_1^2 - U_1^2) = m_2 \cdot (U_2^2 - u_2^2) \quad (29a)$$

Dividiren wir letztere durch erstere, so bleibt:

$$u_1 + U_1 = u_2 + U_2 \quad (30)$$

In den beiden Gleichungen (28a) und (30) haben wir zwei lineare Gleichungen zur Bestimmung der Geschwindigkeiten U_1 und U_2 nach dem Stosse ausgedrückt durch diejenigen u_1 und u_2 vor demselben. Wir eliminiren U_2 , indem wir (30) mit m_2 multipliciren und (28a) davon abziehen:

$$u_1 \cdot (m_2 - m_1) + U_1 \cdot (m_1 + m_2) = 2 m_2 u_2$$

oder:

$$U_1 = \frac{2 m_2 u_2 + u_1 \cdot (m_1 - m_2)}{m_1 + m_2} \quad (31)$$

Aus der Vertauschbarkeit der Indices 1 und 2 in den Gleichungen (28a) und (30) geht unmittelbar hervor, daß:

$$U_2 = \frac{2 m_1 u_1 + u_2 \cdot (m_2 - m_1)}{m_1 + m_2} \quad (32)$$

In dieser Weise geben das Princip von der Erhaltung der Bewegung des Schwerpunktes und das von der lebendigen Kraft in allen Fällen dieselben Gleichungen, mögen wir die Zusammenstöße im weiteren Sinne als unter dem Einflusse anziehender oder abstossender Kräfte, oder als wirkliche Stöße gedacht werden von vollkommen elastischen Körpern, die ja eben dadurch definirt sind, daß bei ihrem Zusammenstöße keine lebendige Kraft verloren geht.

§ 91. Schlüsse für die Collision zweier gleichartiger und die zweier ungleichartiger Partikeln.

Zunächst wollen wir den einfachen Fall besprechen, daß die beiden Partikeln gleichartig sind. Dann wird wegen $m_1 = m_2$:

$$U_1 = u_2 \quad \text{und} \quad U_2 = u_1 \quad (33)$$

Die beiden Geschwindigkeiten erscheinen einfach in Folge des Stosses als zwischen den beiden Theilchen 1 und 2 ausgetauscht; ein Resultat, das für den Stofs elastischer Kugeln schon in der Vorlesung über Experimentalphysik gezeigt zu werden pflegt. An der Vertheilung der Geschwindigkeiten und an dem Mittelwerth der letzteren wird

also schon den allgemeinen mechanischen Principien zufolge durch die Collisionen nichts geändert, wenn es sich um lauter gleiche Partikeln, also um ein chemisch einheitliches Gas handelt. Für diesen Fall ist auch sogleich ersichtlich, daß die Gültigkeit der Gleichung (27) bestehen bleibt auch bei Berücksichtigung der Stöße der Partikeln unter einander. Denn wenn wir die Gleichung (25) aufstellen für zwei Partikeln, so tritt bei der Summation von deren Wirkung in (25a) bei vorhergehendem Zusammenstoß unter einander nur die eine Partikel an Stelle der anderen.

Nicht so einfach liegt dagegen die Sache bei Betrachtung eines Gasgemisches, wie es ja z. B. auch die Luft ist, wo bei den Zusammenstößen einer Sauerstoff- mit einer Stickstoffmolekel $m_1 \leq m_2$ ist. Zwar gilt auch dann noch, daß zwei Molekeln zusammengenommen bei einem je einmaligen Anprall an eine Wand die Bewegungsquantität:

$$2(m_1 u_1 + m_2 u_2)$$

von dieser erhalten, wenn sie vorher nicht mit einander collidiren; und:

$$2(m_1 U_1 + m_2 U_2)$$

wenn sie vorher unter einander collidiren: beide Werthe sind aber nach (28) einander gleich. Dagegen tritt in (25) mit der Bewegungsquantität multiplicirt auch noch die Zahl der Stöße $\frac{u}{2a}$ gegen die Wand auf, und hier ändern sich die Werthe von u durch die Collisionen ungleichartiger Partikeln in complicirterer Weise. Die dort gegebene Ableitung der Gleichung (27) wird also für Gasgemische vorläufig hinfällig.

Die alsdann geltenden durch die allgemeinen Formeln (31) und (32) ausgedrückten Beziehungen lassen sich in folgender Weise veranschaulichen. Wir multipliciren (31) mit $\sqrt{m_1}$ und (32) mit $\sqrt{m_2}$ und schreiben sie:

$$U_1 \sqrt{m_1} = \frac{2\sqrt{m_1 m_2} \cdot (u_2 \sqrt{m_2}) + (m_1 - m_2) \cdot u_1 \sqrt{m_1}}{m_1 + m_2} \quad (34)$$

$$U_2 \sqrt{m_2} = \frac{2\sqrt{m_1 m_2} \cdot (u_1 \sqrt{m_1}) + (m_2 - m_1) \cdot u_2 \sqrt{m_2}}{m_1 + m_2} \quad (35)$$

Wir setzen nun:

$$\frac{2\sqrt{m_1 m_2}}{m_1 + m_2} = \sin \vartheta; \quad \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} = \cos \vartheta$$

Das ist in der That möglich, weil dann identisch $\sin^2 \vartheta + \cos^2 \vartheta = 1$ wird. Ferner führen wir ein:

$$u_1 \sqrt{m_1} = \xi \qquad u_2 \sqrt{m_2} = \eta \qquad (36)$$

$$U_1 \sqrt{m_1} = \Xi \qquad U_2 \sqrt{m_2} = H \qquad (37)$$

Dann werden die Gleichungen (34) und (35):

$$\Xi = \xi \cos \vartheta + \eta \sin \vartheta \qquad (38)$$

$$H = \xi \sin \vartheta - \eta \cos \vartheta \qquad (39)$$

Diese Gleichungen erlauben eine einfache geometrische Interpretation. Wir deuten ξ , η als die Coordinaten eines Punktes P

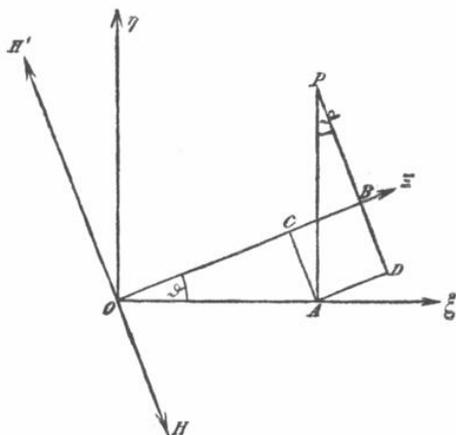


Fig. 39.

(Fig. 39) und führen ein neues, um den Winkel ϑ gedrehtes Coordinatensystem ein, in welchem Ξ , H' die Coordinaten von P seien. Dann ist:

$$\begin{aligned} OA &= \xi & PA &= \eta \\ OB &= \Xi & PB &= H' \end{aligned}$$

und aus der Figur abzulesen:

$$\begin{aligned} OB &= OC + CB = OC + AD \\ PB &= PD - BD = PD - CA \end{aligned}$$

oder also:

$$\begin{aligned} \Xi &= \xi \cos \vartheta + \eta \sin \vartheta \\ H' &= \eta \cos \vartheta - \xi \sin \vartheta \end{aligned}$$

Die Coordinate Ξ entspricht mithin der Gleichung (38); H' ist = $-H$ der Gleichung (39); H wäre die Ordinate von P für eine der H' -Axe entgegengesetzt gerichtete, wie in der Figur gezeichnet.

Wir haben also gefunden, daß die auf die Zeit vor dem Stofs bezüglichen Gröfsen (36) zu den auf die Zeit nach dem Stofs bezüglichen (37) in derselben Beziehung stehen wie Coordinaten eines Punktes in einem rechtwinkligen Axensystem (ξ, η) zu seinen Coordinaten in einem gedrehten und umgeklappten System (Ξ, H) .

Während bei dem Zusammenstofs zweier gleichartiger Partikeln ohne Weiteres ersichtlich war, daß die Vertheilung der Geschwindigkeiten unter den Partikeln nach Gröfse und Richtung ungeändert blieb, folgt dies beim Zusammenstofs zweier ungleichartiger Partikeln nicht aus den gewonnenen Formeln. Es muß das aber verlangt werden; denn wir bemerken z. B. niemals bei einem in Wärmebewegung befindlichen Gasgemische, etwa bei Luft, daß von selbst irgend eine Richtung besonders ausgezeichnete Eigenschaften darzubieten beginne. Die Vertheilung der verschiedenen Richtungen der Geschwindigkeiten unter den verschiedenartigen Partikeln muß daher eine solche sein, daß die Gleichmäfsigkeit aller Richtungen durch die Zusammenstöße nicht geändert wird. Ferner wird ja zwar die gesammte lebendige Kraft, entsprechend der Temperatur, schon nach den Voraussetzungen nicht durch die Zusammenstöße geändert; aber es könnte doch durch letztere für Gasgemische vorkommen, daß bei ungeändertem Gesamtwert der lebendigen Kraft mehr Theilchen einen mittleren, und weniger Theilchen grofse und kleine Werthe derselben annähmen. Dadurch müfsten in einem sich selbst überlassenen Gasgemische bei unveränderter Temperatur Zustandsänderungen entstehen können, von denen Nichts bekannt ist. Also muß auch die Vertheilung der Gröfse der Geschwindigkeiten eine solche sein, daß sie durch Zusammenstöße zwischen Molekeln von verschiedener Masse nicht geändert wird.

Drittes Kapitel.

Vertheilung der Geschwindigkeiten unter die Partikeln.

§ 92. Das Maxwell'sche Vertheilungsgesetz der Geschwindigkeitscomponenten.

Am Schlusse des vorigen Paragraphen haben wir die Nothwendigkeit erkannt, eine Vertheilung der Geschwindigkeiten unter die Partikeln zu finden, welche bei den Zusammenstößen verschiedenartiger Partikeln unter einander ungeändert bleibt. Ein solches

Gesetz läßt sich nur in der Form aufstellen, daß man für die verschiedenen Grade der Geschwindigkeit u zu finden sucht denjenigen Bruchtheil von der Gesamtzahl der bewegten Partikeln, welche eine Geschwindigkeitscomponente in der x -Richtung haben zwischen den Grenzen u , wo u einen bestimmten Werth bedeute, und einem sehr wenig (um du) größeren Werthe $u + du$. Es würde das in der Wahrscheinlichkeitsrechnung bezeichnet werden als die Wahrscheinlichkeit, daß ein gegebenes Theilchen eine x -Componente der Geschwindigkeit zwischen den Grenzen u einerseits und $u + du$ andererseits hat. Das wird also eine Größe sein, die eine Function von u und die ferner proportional der Größe des erlaubten Intervalles du ist.

Diese Wahrscheinlichkeit oder was dasselbe ist, jener Bruchtheil der Gesamtzahl, wird also gleich zu setzen sein:

$$P(u) \cdot du$$

wo die Bezeichnung der Function P an „Probabilitas“ erinnere. Für diese Function P hat zuerst MAXWELL einen Ausdruck angegeben, aber eigentlich nicht bewiesen, sondern nur durch Analogie-Betrachtungen gleichsam errathen. Die Ueberlegungen, die er anstellte, waren etwa folgende. Wegen der vollkommenen Gleichmäßigkeit der Vertheilung aller Richtungen der Bewegung muß ein gewisser absoluter Werth von u positiv oder negativ genommen, gleich oft vorkommen. Daraus folgt also, daß die Wahrscheinlichkeit des Intervalles $(-u)$ bis $-(u + du)$ ebenso groß sein muß, wie diejenige des Intervalles $+u$ bis $+u + du$; oder P muß eine quadratische Function von u sein. Ferner werden große Werthe von u seltener sein als kleine; denn erstere können sich nur dadurch herstellen, daß unter besonders günstigen Bedingungen bei mehreren Zusammenstößen nach einander die Geschwindigkeiten in gleicher Richtung auf dieselbe Partikel übertragen werden. Das wird selten vorkommen. Im Allgemeinen werden bei den Zusammenstößen Geschwindigkeiten wechselnd in der einen und in der entgegengesetzten Richtung übertragen, so daß in Bezug auf eine bestimmte Richtung kleine Geschwindigkeiten am häufigsten sind (nicht in Bezug auf die resultirende Geschwindigkeit ohne Rücksicht auf die Richtung; für diese ist ein gewisser mittlerer Werth der häufigste; vergl. weiter Seite 397, Gleichung (51)). Aus solchen Ueberlegungen ist ersichtlich, daß die Wahrscheinlichkeit einer zwischen u und $(u + du)$ liegenden x -Componente der Geschwindigkeit sich ganz ähnlich verhält, wie in der Theorie der Fehler die Wahrscheinlichkeit,

dafs bei wiederholten Beobachtungen ein und derselben Gröfse der Fehler zwischen u und $u + du$ liegt. Denn auch da ist es seltener, dafs bei einer Beobachtung die aus verschiedenen Ursachen fliefsenden einzelnen „Elementar“-Fehler, deren algebraische Summe den Gesamtfehler einer einzelnen Beobachtung ergibt, überwiegend in demselben Sinne das Resultat beeinflussen, als dafs vielmehr von den einzelnen Elementarfehlern der eine es in dem einen, der andere in dem entgegengesetzten Sinne beeinflusst, so dafs der Gesamtfehler einer Beobachtung klein bleibt. MAXWELL hat nun angenommen, dafs in der That dasselbe Vertheilungsgesetz, wie für die Beobachtungsfehler, auch für die Geschwindigkeitscomponenten der Gaspartikeln gelte. Er setzt also:

$$P(u) \cdot du = A \cdot e^{-p^2 u^2} \cdot du \quad (40)$$

wo A und p noch zu bestimmende Constanten sind. Der Exponent ist so geschrieben, dafs er nothwendig negativ ist, wie erforderlich, damit die Wahrscheinlichkeit unendlich großer Geschwindigkeiten gleich Null werde. Den graphischen Verlauf der Function $P(u)$ kennen wir schon; er ist derselbe wie derjenige von ϑ nach Gleichung (96) auf Seite 124, und wird je nach dem Werthe von p^2 durch eine der Curven Fig. 11 Seite 126 dargestellt.

A und p sind nicht unabhängig von einander; die Beziehung, in der sie stehen, finden wir folgendermafsen. Der Werth von (40) giebt denjenigen Bruchtheil der Gesamtzahl aller Partikeln an, welche eine x -Geschwindigkeit zwischen u und $(u + du)$ haben. Addire ich alle diese Bruchtheile für alle Intervalle du von $u = -\infty$ bis $u = +\infty$, so erhalte ich denjenigen Bruchtheil, welcher eine x -Geschwindigkeit zwischen $-\infty$ und $+\infty$ hat. Letzteres ist aber die ganze Gesamtzahl selbst, oder der Bruchtheil 1 der Gesamtzahl. Also folgt:

$$A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p^2 u^2} \cdot du = 1 \quad (41)$$

oder mit anderen Worten: die Wahrscheinlichkeit, dafs u zwischen $-\infty$ und $+\infty$ liegt, ist Gewifsheit. Nun wird, wenn wir setzen:

$$p u = \xi$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p^2 u^2} du = \frac{1}{p} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi$$

Den Werth des hierauf tretenden Integrals kennen wir schon aus der

Theorie der Wärmeleitung, wo wir ihm auf Seite 120 und 121 abgeleitet haben:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi}$$

Es muß also nach (41) werden:

$$A \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{p} = 1$$

oder:

$$A = \frac{p}{\sqrt{\pi}}$$

Dies in (40) eingeführt giebt:

$$P(u) \cdot du = \frac{p}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-p^2 u^2} \cdot du \tag{42}$$

und es bleibt jetzt nur zunächst noch die Constante p unbestimmt.

Wir wollen noch die Unabhängigkeit des Ausdrucks (42) von der Wahl des Coordinatensystems nachweisen. Zunächst muß wegen der Willkürlichkeit des letzteren auch sein:

$$P(v) \cdot dv = \frac{p}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-p^2 v^2} \cdot dv \tag{42^*}$$

$$P(w) \cdot dw = \frac{p}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-p^2 w^2} \cdot dw \tag{42^{**}}$$

Wie groß ist nun die Wahrscheinlichkeit, daß für ein und dasselbe Theilchen die x -Componente der Geschwindigkeit zwischen u und $(u + du)$, die y -Componente zwischen v und $(v + dv)$, die z -Componente zwischen w und $(w + dw)$ liege? Der Ausdruck (42^{*}) giebt den Bruchtheil der Gesamtzahl an, deren v -Werth in jenem Intervall liegt; derselbe Bruchtheil nicht von der Gesamtzahl, sondern nur von demjenigen Bruchtheil (42), deren u -Werth in den vorgeschriebenen Grenzen liegt, ist das Product von (42) und (42^{*}). Von dem durch letzteres Product gegebenen Bruchtheil wiederum derjenige Bruchtheil (42^{**}), für welchen auch noch der w -Werth in dem verlangten Intervall liegt, giebt als Wahrscheinlichkeit, daß für ein Theilchen gleichzeitig die x -, y -, z -Componenten der Geschwindigkeit zwischen u , v , w und $u + du$, $v + dv$, $w + dw$ liegen, das Product von (42), (42^{*}), (42^{**}):

$$P(u) \cdot P(v) \cdot P(w) \cdot du dv dw = \frac{p^3}{\pi \sqrt{\pi}} \cdot e^{-p^2(u^2 + v^2 + w^2)} \cdot du dv dw. \tag{43}$$

Mit Hülfe dieses Werthes können wir jetzt finden, welches die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß die Geschwindigkeitscomponente in irgend einer Richtung r im Intervalle von ρ bis $\rho + d\rho$ liegt. Wir denken uns die Werthe von u, v, w als Coordinatenwerthe auf den x, y, z -Axen abgetragen; dann giebt die Verbindungslinie des Punktes u, v, w mit dem Anfangspunkte nach GröÙe und Richtung die resultirende Geschwindigkeit an. Ein bestimmter Werth der letzteren wird also durch einen bestimmten Punkt des $u-v-w$ -Raumes repräsentirt. Ich lege nun durch die beiden Punkte auf der Richtung r , deren Abstand vom Anfangspunkte ρ bzw. $\rho + d\rho$ ist, Ebenen senkrecht zu r . (Fig. 40, in der die Bezeichnung „ v, w “ den Schnitt der $v-w$ -Ebene mit derjenigen des Papiers bedeutet, auf

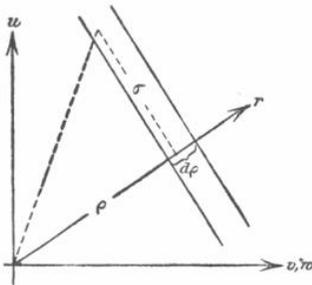


Fig. 40.

welcher sie senkrecht steht.) Dann liefern alle diejenigen Theilchen eine r -Componente zwischen ρ und $\rho + d\rho$, deren resultirende Geschwindigkeit durch solche Punkte dargestellt wird, welche zwischen jenen beiden Ebenen liegen. Nun giebt (43) denjenigen Bruchtheil von der Gesamtzahl aller Theilchen an, dessen resultirende Geschwindigkeit durch Punkte innerhalb des Volumenelementes $du dv dw$ repräsentirt wird.

Integrirt man daher (43) über den Raum zwischen jenen beiden Ebenen, so erhält man den gesuchten Bruchtheil der Gesamtanzahl, dessen r -Componente die Geschwindigkeit zwischen ρ und $\rho + d\rho$ liegt. Wir führen Cylindercoordinaten ρ und σ mit r als Axe ein; dann ist zwischen jenen beiden Ebenen:

$$u^2 + v^2 + w^2 = \rho^2 + \sigma^2$$

Als Raumelement können wir dann einen cylindrischen Ring von den Radien σ und $\sigma + d\sigma$ nehmen, dessen Volumen gleich ist $2\pi\sigma \cdot d\sigma \cdot d\rho$. Es wird dann also aus (43), wenn wir die analoge Bezeichnung der Wahrscheinlichkeitsfunction P wie in den Gleichungen (42) einführen:

$$\begin{aligned} P(\rho) \cdot d\rho &= \frac{p^3}{\pi\sqrt{\pi}} \int_{\sigma=0}^{\sigma=\infty} e^{-p^2(\rho^2 + \sigma^2)} \cdot 2\pi\sigma \cdot d\sigma \cdot d\rho \\ &= \frac{p}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-p^2\rho^2} d\rho \int_0^{\infty} e^{-p^2\sigma^2} \cdot 2p^2\sigma \cdot d\sigma \end{aligned}$$

woraus bei Einführung von $\tau = p^2 \sigma^2$:

$$P(\rho) \cdot d\rho = \frac{p}{\pi} \cdot e^{-p^2 \rho^2} d\rho \int_0^\infty e^{-\tau} \cdot d\tau$$

$$= \frac{p}{\pi} \cdot e^{-p^2 \rho^2} d\rho$$

Dieses Resultat für die Wahrscheinlichkeit, daß eine beliebig gerichtete r -Componente der Geschwindigkeit im Intervall von ρ bis $\rho + d\rho$ liegt, hat dieselbe Form, wie die entsprechende Wahrscheinlichkeit für die Coordinatenrichtungen zufolge (42); damit ist also die Unabhängigkeit der Function P von der Wahl des Axensystems verificirt.¹⁾

¹⁾ Man kann auch umgekehrt aus dem Postulate dieser Unabhängigkeit die Function P finden. Zunächst benutzen wir, daß P nur Function von u^2 sein darf, und schreiben $\mathfrak{P}(u^2)$ statt $P(u)$. An die Ueberlegungen von Seite 387 würde sich dann knüpfen, daß die Wahrscheinlichkeit einer x - bzw. y -Componente der Geschwindigkeit zwischen u, v und $u + du, v + dv$, bei beliebiger x -Componente, gleich ist:

$$\mathfrak{P}(u^2) \cdot \mathfrak{P}(v^2) \cdot du dv$$

und für ein kleines Gebiet um die Werthe u, v herum, innerhalb welchen Gebietes die Functionen \mathfrak{P} als constant betrachtet werden können:

$$\mathfrak{P}(u^2) \cdot \mathfrak{P}(v^2) \cdot \iint du dv$$

Hierin bedeutet bei der Darstellung wie in Fig. 40 der Werth von $\iint du dv$ eine kleine Fläche um den Punkt u, v herum. Dieser Punkt stellt andererseits einen bestimmten Werth $r = \rho$ für die aus u und v zusammengesetzte, in die x - y -Ebene fallende Componente der Geschwindigkeit dar. Ich bilde nun auch den Werth für die Wahrscheinlichkeit, daß letztere Geschwindigkeitscomponente einen Wert habe innerhalb des Gebietes, welches durch dieselbe kleine Fläche um den Punkt u, v , oder um den in der x - y -Ebene liegenden Punkt $r = \rho$ herum dargestellt wird. Diese Wahrscheinlichkeit ist gleich $\mathfrak{P}(\rho^2)$ multiplicirt mit derselben kleinen Fläche. Beide Wahrscheinlichkeiten sind identisch; also:

$$\mathfrak{P}(\rho^2) = \mathfrak{P}(u^2) \cdot \mathfrak{P}(v^2)$$

d. h. das auf der rechten Seite stehende Product hat denselben Werth, wenn nur $\rho^2 = u^2 + v^2$ ungeändert bleibt. Es ist daher auch:

$$\mathfrak{P}(u^2 + \delta) \cdot \mathfrak{P}(v^2 - \delta) = \mathfrak{P}(u^2) \cdot \mathfrak{P}(v^2)$$

Aus dieser Functionalgleichung wird eine Differentialgleichung, wenn man $u^2 = v^2 = \omega$ und $\delta = d\omega$ setzt:

$$\mathfrak{P}(\omega + d\omega) \cdot \mathfrak{P}(\omega - d\omega) = [\mathfrak{P}(\omega)]^2$$

Bei Entwicklung der Factoren der linken Seite in TAYLOR'sche Reihen

Wie schon bemerkt ist der Beweis, den MAXWELL selbst für sein Vertheilungsgesetz gegeben hat, nicht einwandfrei, insbesondere auch durch die Annahme, die auch wir im Vorstehenden schon stillschweigend gemacht haben, daß die Wahrscheinlichkeit eines Intervalles einer der Geschwindigkeitscomponenten unabhängig sei von den Werthen der anderen. (Siehe auch die Einwände von CLAUSIUS, *Mechan. Wärmetheorie III*, 1891, p. 40 und 41.) Aber später ist von BOLTZMANN gezeigt worden, daß sich das MAXWELL'sche Gesetz in der That einwandfrei begründen läßt.¹⁾

§ 93. Die Vertheilung nicht geändert durch Collisionen ungleichartiger Partikeln.

Wir haben zwar im vorigen Paragraphen einen Ausdruck für die Vertheilung der Geschwindigkeiten aufgestellt, der einer Reihe der an einen solchen Ausdruck zu stellenden Anforderungen genügte; wir haben aber noch nicht geprüft, ob er auch unberührt bleibt von den wechselseitigen Zusammenstößen unter den Partikeln, wie am Schluß von § 91 als nothwendig bewiesen wurde. Während dies, wie damals auseinandergesetzt, für die Collisionen von Partikeln gleicher Masse für jede Art von Verteilung gelten würde, folgt es auch in einem Gasmisch bei Collisionen größerer mit kleineren Partikeln für die MAXWELL'sche Vertheilung, wenn die Constante p des Ausdrucks (42) in den richtigen Zusammenhang mit der Masse der Theilchen gebracht wird, welchen Zusammenhang wir nun ableiten wollen.

Wir bezeichnen wie in § 90 und 91 die auf Partikeln der einen Art bezüglichen Größen mit dem Index 1, die auf die andere Art mit 2. Es wird dann für die Theilchen der einen Art:

müssen die quadratischen Glieder noch beibehalten werden; dann erhält man bei der üblichen Bezeichnung der Derivirten:

$$[\mathfrak{F}'(\omega)]^2 = \mathfrak{F}''(\omega) \cdot \mathfrak{F}(\omega)$$

Die Integration dieser Differentialgleichung giebt:

$$\mathfrak{F}(\omega) = A \cdot e^{n\omega}$$

oder bei Wiedereinführung von u^2 und Berücksichtigung, daß unendlich große u die Wahrscheinlichkeit Null haben, wird wie (40):

$$P(u) = \mathfrak{F}(u^2) = A \cdot e^{-p^2 u^2} \quad \text{A. d. H.}$$

¹⁾ Und zwar ein Vertheilungsgesetz von viel allgemeinerer Bedeutung, welches sich auf die Geschwindigkeitscomponenten von Atomen bezieht, die auf einander Kräfte ausüben. Siehe BOLTZMANN, *Sitz.-Ber. Wien. Akad. math. Cl.* **63**, p. 417, 1871. Vgl. auch *Ann. d. Phys.* **48**, p. 480, 1893. A. d. H.

$$P_1(u_1) \cdot du_1 = \frac{p_1}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-v_1^2 u_1^2} \cdot du_1$$

und für die der anderen Art:

$$P_2(u_2) \cdot du_2 = \frac{p_2}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-v_2^2 u_2^2} \cdot du_2$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß für jede der beiden Gasarten die Form des Vertheilungsgesetzes unabhängig sein soll von der Beimischung der anderen Art. Erinnern wir uns der Bedeutung eines jeden der vorstehenden Ausdrücke als Bruchtheil der Gesamtzahl von Partikeln der betreffenden Art, so sehen wir: wenn wir verlangen, daß eine bestimmte Partikel der einen Art eine x -Componente zwischen u_1 und $u_1 + du_1$ habe, und gleichzeitig eine bestimmte andere der zweiten Art eine solche zwischen u_2 und $u_2 + du_2$, daß dann der durch $P_2(u_2) \cdot du_2$ gegebene Bruchtheil nicht von der Gesamtzahl, sondern nur von dem durch $P_1(u_1) \cdot du_1$ gegebenen Bruchtheil zu nehmen ist. Die Wahrscheinlichkeit, daß die eine Partikel eine x -Componenten der Geschwindigkeit in dem gegebenen Intervall besitzt, und gleichzeitig die andere in dem anderen, ist daher:

$$P_1(u_1) \cdot P_2(u_2) \cdot du_1 du_2 = \frac{P_1 P_2}{\pi} \cdot e^{-(v_1^2 u_1^2 + v_2^2 u_2^2)} \cdot du_1 du_2$$

Erweitere ich die Intervalle von u_1 bis $u_1 + du_1$ und von u_2 bis $u_2 + du_2$ dahin, daß ich sie jedesmal auf ein kleines Werthegebiet um u_1 und um u_2 herum ausdehne, so können die Functionen P_1 und P_2 innerhalb dieser Gebiete wegen deren Kleinheit als constant angesehen werden. Die Wahrscheinlichkeit, daß die x -Componente der einen Partikel dem einen, die der anderen gleichzeitig dem anderen Werthegebiet angehöre, wird mithin:

$$P_1(u_1) \cdot P_2(u_2) \cdot \iint du_1 du_2 = \frac{P_1 P_2}{\pi} \cdot e^{-(v_1^2 u_1^2 + v_2^2 u_2^2)} \cdot \iint du_1 du_2 \quad (44)$$

In derselben Weise würde für die Wahrscheinlichkeit, daß die x -Componente der Geschwindigkeit der einen Partikel einem Werthegebiet um U_1 herum, und gleichzeitig die der anderen einem Gebiete um U_2 herum angehöre, sich ergeben:

$$P_1(U_1) \cdot P_2(U_2) \cdot \iint dU_1 dU_2 = \frac{P_1 P_2}{\pi} \cdot e^{-(v_1^2 U_1^2 + v_2^2 U_2^2)} \cdot \iint dU_1 dU_2 \quad (45)$$

Wenn nun wie zu verlangen das Vertheilungsgesetz durch die Collisionen nicht geändert wird, so können die U die Geschwindigkeits-

componenten desselben Paares von Partikeln nach einem wechselseitigen Zusammenstoß sein, vor welchem die u ihre Componenten waren. Dann ist ferner gewiß, daß alle Paare von Partikeln, die vor der Collision den Werthegebieten um u_1 und um u_2 angehörten, nach derselben den entsprechenden um U_1 und U_2 angehören. Bei der durch die mechanischen Gesetze des Stoßes im weiteren Sinne gegebenen Verknüpfung der U - und der u -Werthe sind daher die Wahrscheinlichkeiten (44) und (45) einander gleich, und es folgt:

$$e^{-(p_1^2 u_1^2 + p_2^2 u_2^2)} \cdot \iint du_1 du_2 = e^{-(p_1^2 U_1^2 + p_2^2 U_2^2)} \cdot \iint dU_1 dU_2 \quad (46)$$

Wir betrachten zunächst die Doppelintegrale auf den beiden Seiten dieser Gleichung und multipliciren sie mit der Quadratwurzel aus dem Producte der Massen $\sqrt{m_1 m_2}$ je eines der Partikeln beiderlei Art; dann können wir sie schreiben:

$$\iint (\sqrt{m_1} du_1) \cdot (\sqrt{m_2} du_2) \text{ bzw. } \iint (\sqrt{m_1} dU_1) \cdot (\sqrt{m_2} dU_2)$$

Bei Benutzung der Bezeichnungen der Gleichungen (36) und (37) werden diese Doppelintegrale:

$$\iint d\xi \cdot d\eta \text{ bzw. } \iint d\xi \cdot dH$$

Den an die Gleichungen (38) und (39) angeknüpften, und durch Fig. 39 veranschaulichten Schlüssen zufolge hängen nun die nach dem Stoß geltenden Werthe ξ und H mit den vor ihm geltenden ξ und η gerade so zusammen wie die Coordinaten ein und desselben Punktes einer Ebene in zwei verschiedenen rechtwinkligen Axensystemen. Also haben auch die beiden zuletzt hingeschriebenen Doppelintegrale die Bedeutung ein und desselben kleinen Flächenstückes jener Ebene, nur ausgedrückt in verschiedenen Coordinatensystemen. Sie sind also einander gleich, und dasselbe folgt rückwärts auch für die beiden Doppelintegrale in (46):

$$\iint du_1 du_2 = \iint dU_1 dU_2$$

Weiter müssen also die Exponentialfunctionen in (46) rechts und links einander gleich sein, und mithin auch:

$$p_1^2 u_1^2 + p_2^2 u_2^2 = p_1^2 U_1^2 + p_2^2 U_2^2$$

oder:

$$p_1^2 \cdot (u_1^2 - U_1^2) = p_2^2 \cdot (U_2^2 - u_2^2)$$

Dies Resultat dividirt durch (29a):

$$m_1 \cdot (u_1^2 - U_1^2) = m_2 \cdot (U_2^2 - u_2^2)$$

führt zu:

$$\frac{p_1^2}{m_1} = \frac{p_2^2}{m_2} \tag{47}$$

In den Vertheilungsgesetzen für die Geschwindigkeitscomponenten der beiden Bestandtheile des Gasgemisches muß also der Quotient (p^2/m) für jede Partikelart denselben Werth haben. Dann und nur dann ist die wesentliche Bedingung für das MAXWELL'sche Gesetz erfüllt, daß auch durch den wechselseitigen Zusammenstoß verschiedener Partikeln die Vertheilung nicht geändert wird; sondern daß der Zusammenstoß eine gleich wahrscheinliche Combination von Geschwindigkeitswerthen eines Partikelpaares ergibt, wie es die ursprüngliche war; daß also die durch (45) gegebene Wahrscheinlichkeit gleich ist der von (44), wenn die U mit den u den aus den Stofsgesetzen folgenden Zusammenhang haben.

Das vorstehende Resultat gilt zunächst nur für eine Collision, bei welcher der x -Axe eine solche Lage gegeben wurde, daß die y - und z -Componenten der Geschwindigkeit überhaupt durch den Stofs gar nicht geändert wurden.¹⁾ Nennen wir diese x -Richtung die „Hauptrichtung“ des Zusammenstoßes, so liegen diese Hauptrichtungen bei verschiedenen Collisionen verschieden; aber wenn (47) erfüllt ist, gilt für jede einzelne das Resultat, daß die Vertheilung der Geschwindigkeiten ungeändert bleibt; also auch für die ganze sehr große Anzahl hinter einander erfolgender Zusammenstöße.

Wenn wir mit β^2 einen von der verschiedenen Masse der Partikeln unabhängigen, für alle Arten gleichen positiven Factor bezeichnen, von dem wir aber noch erkennen werden, daß er eine Temperaturfunction ist, so können wir das in (47) gewonnene Resultat in folgender Form schreiben:

$$p^2 = \beta^2 \cdot m \tag{48}$$

Das MAXWELL'sche Vertheilungsgesetz (42) gewinnt dadurch den Ausdruck:

$$P(u) \cdot du = \frac{\beta \sqrt{m}}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\beta^2 m u^2} \cdot du \tag{49}$$

und analog für die y - und z -Componente die Ausdrücke:

$$P(v) \cdot dv = \frac{\beta \sqrt{m}}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\beta^2 m v^2} \cdot dv \tag{49*}$$

¹⁾ Vergl. übrigens hierzu die Anmerkung auf Seite 381.

$$P(w) \cdot dw = \frac{\beta \sqrt{m}}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\beta^2 m w^2} \cdot dw \quad (49^{**})$$

von denen wir nunmehr wissen, daß sie alle an sie zu stellende Bedingungen erfüllen. Es sei noch bemerkt, daß die von Professor BOLTZMANN erbrachte, schon auf Seite 392 erwähnte, einwandfreie Begründung des MAXWELL'schen Gesetzes in dem Nachweis besteht, daß jede andere Vertheilung der verschiedenen Geschwindigkeiten unter die Gastheilchen durch wiederholte Zusammenstöße schließlichs zu der durch (49) gegebenen hinführen muß, indem die Mehrzahl der Collisionen in demjenigen Sinne erfolgen wird, daß die Vertheilung sich der MAXWELL'schen nähert.

Unbestimmt bleibt jetzt nur noch zunächst die Bedeutung von β . Jedenfalls hängt von ihm der Zustand des Gases ab, und Verschiedenheit der Werthe von β wird die Verschiedenheit der Temperatur darstellen müssen, da ja dafür keine andere Größe in unseren Ausdrücken verfügbar ist. In der That hat auch die Gleichheit von β dieselbe Bedeutung wie Gleichheit der Temperatur. Für ein Gasgemisch im Temperaturngleichgewicht hat die Temperatur jedes Bestandtheils denselben Werth, und würde auch denselben Werth haben für jeden einzelnen Bestandtheil, wenn man ihn sich herausgenommen dächte. Ganz dasselbe Verhalten zeigt nach den Gleichungen (49) unser β ; in einem Gasgemisch hat es für jeden Bestandtheil denselben Werth, wenn die Vertheilung der Bewegung stationär ist; und auch bei Abwesenheit einer Partikelart würde der Bewegungszustand der übrig bleibenden durch denselben Ausdruck (49) mit demselben Werth von β gegeben sein. Hieraus ist ersichtlich, daß Gleichheit von β , wie behauptet, mit Gleichheit der Temperatur zusammenfällt, daß also β von der Temperatur, und nur von dieser abhängt. In welcher Weise, das werden die Rechnungen der beiden folgenden Paragraphen lehren.

§ 94. Vertheilungsgesetz der resultirenden Geschwindigkeit. Berechnung der lebendigen Kraft.

Wir wollen nun zunächst aus den MAXWELL'schen Ausdrücken für die Vertheilung der Componenten der Geschwindigkeit einen solchen ableiten für die Vertheilung der absoluten Werthe der resultirenden Geschwindigkeit, ohne Rücksicht auf die Richtung.

Aus (43) folgt bei Einführung von (48) für den Bruchtheil der

Gesamtpartikelzahl, deren Geschwindigkeitscomponenten zwischen u, v, w und $(u + du), (v + dv), (w + dw)$ liegen, der Ausdruck:

$$P(u) \cdot P(v) \cdot P(w) \cdot du dv dw = \beta^3 \frac{m\sqrt{m}}{\pi\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\beta^2 m(u^2 + v^2 + w^2)} \cdot du dv dw \quad (50)$$

Nennen wir die resultirende Geschwindigkeit c , so ist:

$$u^2 + v^2 + w^2 = c^2$$

Stellen wir uns nun wieder wie in Fig. 40 u, v, w als rechtwinklige Coordinaten eines Punktes im Raume vor, so ist c die Verbindungslinie des Punktes u, v, w mit dem Anfangspunkte, und $du dv dw$ das Volumenelement. $P(u) P(v) P(w) \cdot du dv dw$ ist dann derjenige Bruchtheil der Gesamtpartikelzahl, welcher im Elemente $du dv dw$ in übertragener Bedeutung „liegt“. Für alle diejenigen Partikeln, welche in dieser geometrischen Darstellung denselben Abstand c vom Anfangspunkte haben, hat die resultirende Geschwindigkeit denselben absoluten Werth. Sie hat einen zwischen c und $c + dc$ liegenden Werth für alle Partikeln, die in einer Kugelschale „liegen“, deren innerer bzw. äußerer Radius von jenen Längen sind. Das Volumen einer solchen Kugelschale ist gleich $4\pi c^2 dc$, und die Integration des Ausdruckes (50) über sie liefert daher, da c in ihr constant ist, einen Werth, den wir mit $\psi(c) \cdot dc$ bezeichnen wollen:

$$\psi(c) \cdot dc = 4\beta^3 \frac{m\sqrt{m}}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\beta^2 m c^2} \cdot c^2 dc \quad (51)$$

Dies ist mithin derjenige Bruchtheil der Gesamtpartikelzahl, welcher eine absolute Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ besitzt, ohne Ansehen der Richtung. Der Verlauf dieses Vertheilungsgesetzes ist ein wesentlich anderer als derjenige für die Geschwindigkeitscomponente in einer Richtung; sehr große und sehr kleine Werthe von c sind äußerst selten, da die mit dc multiplicirte Function $\psi(c)$ für $c = 0$ und $c = \infty$ verschwindet; mittlere Werthe von c sind am häufigsten.

Wir sind jetzt auch im Stande, die gesammte lebendige Kraft für eine gewisse Anzahl von N -Partikeln zu berechnen. Unter diesen N -Partikeln hat gemäß (51) eine Zahl von:

$$N \cdot \psi(c) \cdot dc$$

einen Werth der lebendigen Kraft zwischen:

$$\frac{m}{2} c^2 \quad \text{und} \quad \frac{m}{2} (c + dc)^2$$

Diese Partikeln liefern daher zur gesammten lebendigen Kraft einen Beitrag, der sich bei Vernachlässigung von unendlich kleinen Gliedern höherer Ordnung ergibt gleich:

$$\frac{m}{2} c^2 \cdot N \cdot \psi(c) \cdot dc$$

Alle möglichen Werthintervalle der lebendigen Kraft je einer Partikel von 0 bis ∞ multiplicirt mit der betreffenden Partikelzahl ergibt dann die gesammte lebendige Kraft L aller N -Partikeln:

$$\begin{aligned} L &= \frac{Nm}{2} \int_0^{\infty} \psi(c) \cdot c^2 \cdot dc \\ &= 2\beta^3 \cdot \frac{Nm^2 \sqrt{m}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\beta^2 m c^2} \cdot c^4 \cdot dc \end{aligned}$$

Um die Quadratur auszuführen, setzen wir:

$$\beta \sqrt{m} \cdot c = \xi$$

so wird:

$$L = \frac{2N}{\beta^2 \sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\infty} e^{-\xi^2} \cdot \xi^4 \cdot d\xi$$

Das vorstehende Integral ist eines von der allgemeineren Art:

$$\int_0^{\infty} e^{-\xi^2} \cdot \xi^n \cdot d\xi$$

Durch partielle Integration erhält man für das unbestimmte Integral:

$$\int e^{-\xi^2} \cdot \xi^n \cdot d\xi = -\frac{1}{2} \int \xi^{n-1} \cdot d(e^{-\xi^2}) = -\frac{1}{2} \xi^{n-1} \cdot e^{-\xi^2} + \frac{n-1}{2} \int \xi^{n-2} \cdot e^{-\xi^2} \cdot d\xi$$

durch Einsetzen der Grenzen:

$$\int_0^{\infty} e^{-\xi^2} \cdot \xi^n \cdot d\xi = \frac{n-1}{2} \int_0^{\infty} e^{-\xi^2} \cdot \xi^{n-2} \cdot d\xi$$

und durch abermalige Anwendung der so gewonnenen Formel auf das rechts gebliebene Integral:

$$\int_0^{\infty} e^{-\xi^2} \cdot \xi^n \cdot d\xi = \frac{n-1}{2} \cdot \frac{n-3}{2} \cdot \int_0^{\infty} e^{-\xi^2} \cdot \xi^{n-4} \cdot d\xi$$

und so fort. Schliesslich kommt man dann entweder auf das Integral J von Seite 120, das auf Seite 121 gleich $(\sqrt{\pi}/2)$ gefunden wurde; oder auf:

$$\int_0^{\infty} e^{-\xi^2} \cdot \xi \cdot d\xi = -\frac{1}{2} \cdot \frac{e^{-\xi^2}}{0} = \frac{1}{2}$$

und findet also, wenn n eine gerade Zahl:

$$\int_0^{\infty} e^{-\xi^2} \cdot \xi^n \cdot d\xi = \frac{n-1}{2} \cdot \frac{n-3}{2} \dots \frac{1}{2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

wenn n eine ungerade Zahl:

$$= \frac{n-1}{2} \cdot \frac{n-3}{2} \dots \frac{2}{2} \cdot \frac{1}{2}$$

Demnach wird das in L vorkommende Integral:

$$\int_0^{\infty} e^{-\xi^2} \cdot \xi^4 \cdot d\xi = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{3\sqrt{\pi}}{8}$$

und schliesslich:

$$L = \frac{3N}{4\beta^2} \tag{52}$$

L/N würde die mittlere lebendige Kraft je einer Partikel bedeuten; bezeichnen wir sie mit l , so wäre:

$$l = \frac{3}{4\beta^2} \tag{53}$$

Da nun β nur von der Temperatur abhängt, nicht aber von der Beschaffenheit des Gases, so folgt, dass die mittlere lebendige Kraft je einer Partikel für alle Gase bei derselben Temperatur denselben Werth hat. Ferner können wir schon nach unseren Betrachtungen über die cyklischen Systeme und aus der Combination von (52) mit (27) sagen, dass sie bei verschiedenen absoluten Temperaturen diesen proportional ist.

Viertes Kapitel.

Schlußfolgerungen aus der Theorie.

§ 95. Berechnung des Druckes nach Maxwell's
Geschwindigkeits-Vertheilung. Gesetz von Avogadro.

Von der Gleichung (27):

$$p v = \frac{2}{3} L$$

wo L die lebendige Kraft der N in dem Volumen v enthaltenen Partikeln war, haben wir schon auf Seite 384 gezeigt, daß ihre Gültigkeit durch die gegenseitigen Zusammenstöße gleichartiger Partikeln nicht beeinträchtigt wird. Bei einer Mischung ungleichartiger Partikeln folgt aber dasselbe jetzt auch, sobald das MAXWELL'sche Vertheilungsgesetz in der Form (49) gilt. Denn erstens sahen wir schon ebenfalls auf S. 384, daß die zwischen einer Wand und einem Partikelnpaar bei einmaligem Anprall übertragene Bewegungsquantität unabhängig ist von einer etwa vorher eintretenden Collision der beiden Partikeln unter einander. Die secundliche Zahl ($u/2a$) der Stöße einer Partikel gegen die Wand enthielt aber noch u selbst. Nach (49) können wir jetzt sagen: diese Zahl der Stöße von Partikeln mit der Geschwindigkeit u wird ebenfalls durch Collisionen verschiedenartiger Partikeln nicht geändert, da die Häufigkeit des Vorkommens bestimmter Geschwindigkeiten von ihnen nicht berührt wird; nur sind es bei den aufeinander folgenden Stößen nicht jedesmal dieselben identischen Partikeln, sondern diese wechseln; aber so, daß für ein bestimmtes Geschwindigkeitsintervall stets dieselbe Anzahl vorhanden ist, gerade so als ob sie, wie bei der Ableitung der Gleichung (25), ohne Collisionen mit unveränderter Geschwindigkeit in dem betrachteten Volumen hin- und herflögen.

Obwohl wir in dieser Weise die Beschränkung hinweggeräumt haben, daß die Gleichung (27) ihrer Herleitung von § 87 zufolge nur bei nicht mit einander collidirenden Partikeln galt, wollen wir doch den Druck auf eine Wand jetzt noch einmal unter Zugrundelegung von MAXWELL's Vertheilungsgesetz berechnen. Dabei wollen wir auch in der Beziehung von dem Beweis in § 87 abweichen, daß wir die betrachtete Wand als die einzige Begrenzung der Gasmenge annehmen, also keinen Rückprall von einer gegenüberliegenden Wand anzunehmen brauchen. Wir wollen den Anprall gegen ein Stück einer Wand gleich der Flächeneinheit betrachten.

Wir legen die x -Axe senkrecht zu dieser Wand; dann wird durch die Gegenwirkung der letzteren gegen die von allen Seiten her anprallenden Partikeln nur deren x -Geschwindigkeit umgekehrt; die y - und z -Geschwindigkeiten bleiben ungeändert. Da es also auf die Werthe der letzteren gar nicht ankommt, können wir uns diese auch gleich Null gesetzt denken. Wie in § 87 gilt zunächst, dafs die Einwirkung der Wand auf eine Partikel, die mit der x -Componente u der Geschwindigkeit heranfliegt, darin besteht, ihr die Bewegungsquantität $2mu$ in entgegengesetzter Richtung mitzutheilen. Während der Zeiteinheit gelangen unter den Partikeln, deren Geschwindigkeitscomponente u ist, alle diejenigen bis an die Wand, welche in der x -Richtung keinen längeren Weg als u zurückzulegen haben; das sind für die Flächeneinheit der Wand diejenigen Theilchen von der Geschwindigkeit u , welche sich in einem Prisma von der Höhe u über der Flächeneinheit als Basis befinden, dessen Volumen also gleich u ist. Nennen wir \mathfrak{N} die Zahl aller Partikeln in einer Volumeneinheit, so befinden sich in jenem Prisma mithin $\mathfrak{N}u$ Partikeln überhaupt, und unter ihnen der durch (49) angegebene Bruchtheil, dessen x -Geschwindigkeit zwischen u und $(u + du)$ liegt. Während einer Secunde prallt also eine Partikelanzahl gleich:

$$\mathfrak{N} \cdot u \cdot \frac{\beta \sqrt{m}}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\beta^2 m u^2} \cdot du$$

von der Geschwindigkeitscomponente u gegen die Flächeneinheit der Wand an; jeder Anprall giebt eine Mittheilung der Bewegungsquantität $2mu$ von Wand an Partikel; allen diesen zusammen wird also von der Wand pro Secunde die Bewegungsquantität:

$$2 \mathfrak{N} \cdot \frac{\beta m \sqrt{m}}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 m u^2} \cdot u^2 \cdot du$$

mitgetheilt. Hiervon ist die Summe über alle Intervalle von $u = 0$ bis $u = \infty$ zu bilden; dann ergibt sich die von der Flächeneinheit der Wand dem Gas insgesamt pro Secunde übertragene Bewegungsquantität oder die Kraft pro Flächeneinheit:

$$p = 2 \mathfrak{N} \frac{\beta m \sqrt{m}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\beta^2 m u^2} \cdot u^2 \cdot du$$

Setzen wir, wie auf Seite 398:

$$\beta \sqrt{m} \cdot u = \xi$$

so wird:

$$p = \frac{2 \mathfrak{N}}{\beta^2 \sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\xi^2} \cdot \xi^2 \cdot d\xi$$

und nach den auf S. 399 für solche Integrale abgeleiteten Formeln:

$$p = \frac{\mathfrak{N}}{2 \beta^2}$$

Während \mathfrak{N} die Partikelzahl pro Volumeneinheit ist, war N der Gleichung (52) diese Zahl für ein beliebiges Volumen v , also $\mathfrak{N} \cdot v = N$, und:

$$p v = \frac{N}{2 \beta^2} \quad (54)$$

Diese Gleichung ergibt mit (52) combinirt wieder die Gleichung (27):

$$p v = \frac{2}{3} L$$

Aus (54), oder ohne die voraufgehende Ableitung aus dem MAXWELL'schen Gesetz: indem wir den aus Gleichung (27) folgenden Werth für L in den aus (52) folgenden für β^2 einführen, erhalten wir:

$$\beta^2 = \frac{3 N}{4 L} = \frac{N}{2 p v}$$

Da nun β von der Beschaffenheit des Gases unabhängig und nur von der Temperatur abhängig ist, folgt, daß für gleiche Temperaturen und gleiche Drucke die Zahl N der Partikeln in demselben Volumen v für verschiedene Gase denselben Werth hat: das Gesetz von AVOGADRO. Wenn die Zahl der Molekeln pro Volumeneinheit dieselbe ist, so folgt, daß die Masse der Volumeneinheit für verschiedene Gase der Masse je einer Molekel proportional ist. Aus dieser Form des Ausdrucks: daß die Gasdichten den Molekulargewichten proportional sind, ist die große Wichtigkeit des Gesetzes von AVOGADRO für die Molekulargewichtsbestimmung ersichtlich.

Um die Abhängigkeit des Werthes β^2 von der Temperatur explicite erkennen zu lassen, drücken wir $p v$ durch ϑ aus. Bezogen auf die Masseneinheit war $p v = R \vartheta$; im Vorstehenden haben wir stets eine Masse von N Partikeln, jedes von der Masse m betrachtet; also wird für uns:

$$p v = N m \cdot R \vartheta$$

und also schliesslich:

$$\beta^2 = \frac{1}{2 m R \vartheta}$$

Hiermit haben wir auch noch die letzte Unbestimmtheit im MAXWELL'schen Vertheilungsgesetze beseitigt und β^2 vollkommen ausgedrückt als Function von ϑ . Dafs β^2 von der Beschaffenheit des Gases unabhängig ist, geht unter Voraussetzung des Gesetzes von AVOGADRO aus dem früheren Werthe für R in der Anm. zu S. 196 hervor, während wir jetzt, jene Unabhängigkeit aus der Theorie erschliessend, das Gesetz von AVOGADRO als deren Consequenz gefunden haben.

§ 96. Verwandlung von Wärmebewegung in äufere Arbeit.

Die kinetische Gastheorie liefert weiter eine vollkommen anschauliche Vorstellung für den Mechanismus der Verwandlung von Wärme in Arbeit bei einem sich dehnenden Gase. Wenn die Wand, gegen welche die Partikeln anprallen, ruht, so findet kein Verlust an lebendiger Kraft der letzteren statt. Giebt dagegen die Wand nach, so verlieren die Gastheilchen durch den Anprall gegen sie einen Theil ihrer Energie. Denn das Zurückweichen der Wand vermindert die Kraft des Stofses und durch dessen Wirkung entsteht ja die umgekehrte Geschwindigkeit einer zurückprallenden Partikel. Die ihr verloren gegangene Energie giebt sie dabei an die nachgebende Wand ab. Wenn die Wand zurückgedrängt wird, weil ihr Gegenruck nur sehr wenig kleiner ist als der Druck der anprallenden Partikeln, kann die erzeugte Geschwindigkeit h der Wand als klein betrachtet werden, ihre lebendige Kraft, die h^2 enthält, kann vollständig vernachlässigt werden; die von einer anprallenden Partikel abgegebene lebendige Kraft wird dann ganz verbraucht zu der mechanischen Arbeit der Ueberwindung des äufseren Druckes für das Wegstück, um welches die Gasparkeln die Wand vor sich herschieben. Wie wir sogleich sehen werden, ergibt sich der Verlust an lebendiger Kraft der Partikeln in der That an Gröfse gleich dieser Arbeit.

Es werde eine Partikel betrachtet, die vor dem Anprall gegen die Wand eine zu dieser senkrechte Geschwindigkeitscomponente u , nach dem Rückprall U habe. Dann sind die relativen Componenten gegen die mit der Geschwindigkeit h zurückweichende Wand:

$$u - h \text{ bzw. } U - h$$

Wirkung des Stofses ist nun, diese relative Geschwindigkeitscompo-
nente in den entgegengesetzten Werth umzukehren; es folgt also:

$$U - h = h - u$$

oder:

$$U = 2h - u$$

Die lebendige Kraft der Partikel vor dem Anprall ist:

$$\frac{1}{2} m u^2$$

nach dem Anprall:

$$\frac{1}{2} m U^2$$

Ihr Verlust mithin:

$$\frac{1}{2} m (u^2 - U^2) = \frac{1}{2} m (4hu - 4h^2)$$

Wegen der Kleinheit von h kann h^2 vernachlässigt werden, und der
Verlust dieser einen Partikel an lebendiger Kraft wird:

$$2mhu$$

Dieser Verlust ist ganz in derselben Weise wie auf Seite 401 für
sämmliche Theilchen zu summiren, mit dem einzigen Unterschiede
gegen die dortige Rechnung, dafs damals die Werthe von $2mu$ zu
summiren waren. Das Resultat der Summation auf Seite 401 über
alle während der Zeiteinheit gegen die Flächeneinheit anprallenden
Theilchen war der Werth des Druckes p ; das Resultat würde also
jetzt $p \cdot h$ werden. Mithin wird der Verlust an lebendiger Kraft für
alle Partikeln, die während eines Zeitelementes dt gegen eine mit
der (kleinen) Geschwindigkeit h zurückweichende Wand von der
Flächengröfse f anprallen, gleich:

$$p \cdot h \cdot f dt$$

Hierin bedeutet $h \cdot dt$ das Wegstück, um welches die Wand während
 dt zurückweicht; dieses multiplicirt mit der Fläche der Wand, ist
die Volumenvergröfserung dv , welche die Wand der Gasmenge frei-
giebt; also:

$$h \cdot dt \cdot f = dv$$

und der Verlust an lebendiger Kraft der Partikeln:

$$= p dv$$

Da der Verlust an lebendiger Kraft der Partikeln äquivalent ist
dem Verlust einer Anzahl von Calorieen des Wärmehalts,¹⁾ haben

¹⁾ Vergl. hierzu den folgenden Paragraphen. Für Gase mit je einem
Atom in der Molekel ist der Vorgang des Umsatzes von innerer Energie in
äußere Arbeit mit dem oben im Text Gesagten erschöpfend beschrieben. Ent-
hält je eine Molekel mehrere Atome, so ist noch hinzuzufügen, dafs zunächst

wir also das Resultat der Thermodynamik wiedergefunden, daß dieser Verlust bei adiabatischer Ausdehnung äquivalent ist der geleisteten äusseren Arbeit $p dv$. Der betrachtete Proceß ist eine adiabatische Dehnung; das abgeleitete Resultat ist identisch mit Gleichung (13) auf Seite 186, wenn wir dort $dQ = 0$ setzen:

$$- J \cdot \gamma d\vartheta = p dv$$

wo die linke Seite ja das mechanische Aequivalent der in äussere Arbeit umgewandelten Calorien $\gamma \cdot d\vartheta$ bedeutet.

Zugleich sehen wir an jener Stelle beim Uebergang von Gleichung (13b) zu (14) die Bedeutung von ϑ oder, wie wir jetzt sagen können, der lebendigen Kraft als integrierendem Nenner, genauer noch gemäfs dem Resultate am Schluß von § 94: der mittleren lebendigen Kraft je einer Partikel.

§ 97. Schlüsse, die specifischen Wärmen betreffend.

Wir haben gesehen, daß die Kräfte der Gaspartikeln unter einander bei deren großen gegenseitigen Entfernungen verschwindend gering sind und nur für die außerordentlich kurzen Zeiten der Zusammenstöße, also in einem gewissen Augenblick immer nur bei einem ungemein kleinen Bruchtheil der Gesamtpartikelzahl sich geltend machen. Von der potentiellen Energie dieser Kräfte kann daher gänzlich abgesehen werden und die ganze Energievermehrung dU des Gases bei Erwärmung als in der Vermehrung der lebendigen Kraft L bestehend angesehen werden. In der Thermodynamik sahen wir, daß für Gase U von v unabhängig ist (Gleichung 7, Seite 184) und also nach Gleichung (4), Seite 180:

$$\frac{dU}{d\vartheta} = J \cdot \gamma$$

wo J das mechanische Wärmeäquivalent und γ die specifische Wärme bei constantem Volumen bedeutete. Diese Gleichung der Thermodynamik galt für die Masseneinheit.

Nach Gleichung (27) ist für eine zunächst beliebige Masse:

$$L = \frac{3}{2} p v$$

die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molekeln in äussere Arbeit umgesetzt wird, dann weiter aber ein innerer Ausgleich zwischen jener Bewegung und der intramolecularen Atombewegung stattfindet. In Bezug auf den Gesamtverlust an lebendiger Kraft der Wärmebewegung gelten dann auch unverändert die obigen Beziehungen zu der Calorienanzahl $\gamma \cdot d\vartheta$.

A. d. H.

und wenn wir auch diese Gleichung auf die Masseneinheit beziehen, kann gesetzt werden:

$$p v = R \vartheta = J \cdot (c - \gamma) \cdot \vartheta$$

Bezeichnen wir die lebendige Kraft der Masseneinheit mit \mathfrak{L} , so wird daher:

$$\frac{d\mathfrak{L}}{d\vartheta} = \frac{3}{2} J \cdot (c - \gamma) \quad (55)$$

Da wir nun nach den voraufgeschickten Ueberlegungen uns für be-rechtigt ansehen können, die Zunahme der inneren Energie U gleich zu setzen derjenigen von \mathfrak{L} , so folgt:

$$J \cdot \gamma = \frac{3}{2} J \cdot (c - \gamma) \quad (56)$$

oder wenn wir wieder das Verhältniß der beiden specifischen Wärmen c/γ mit κ bezeichnen:

$$1 = \frac{3}{2} (\kappa - 1)$$

$$\kappa = \frac{5}{3}$$

Zu der Zeit, als dieses Resultat aus der kinetischen Gastheorie abgeleitet wurde, hatten die experimentellen Bestimmungen von κ , so weit solche gemacht waren, nur Werthe von 1,40 bis 1,41 wie bei den auf Seite 189 erwähnten Gasen, oder bei anderen noch kleinere Werthe ergeben. Zur Erklärung dieses Widerspruchs nahm CLAUSIUS an, dafs man Rücksicht nehmen müsse darauf, dafs je eine Gas-molekel zusammengesetzt sei aus mehreren Atomen. (Dafs dies der Fall sei, haben die Chemiker annehmen müssen wegen der bei chemischen Processen zwischen Gasen auftretenden Volumverhältnisse. Dieselbe Annahme wird aber auch sehr nahe gelegt durch die Thatsache, dafs bei der Elektrolyse die Ionen, die als solche pro Valenzstelle mit einem elektrischen Elementarquantum geladen waren, nach ihrer gasförmigen Abscheidung elektrisch neutrale Molekeln bilden. Das erklärt sich am einfachsten durch die An-nahme der Verbindung eines positiven und eines negativen Atoms zu einer als Ganzes neutralen Molekel).¹⁾ Dann würde die Wärme-bewegung nicht nur in der Bewegung der Molekeln als Ganzes bestehen, sondern auch in inneren Bewegungen der Atome einer Molekel zu einander, Oscillationen und Rotationen um den Schwer-punkt der letzteren. Nun hatten die Chemiker aus stöchiometri-schen Resultaten für den Quecksilberdampf unter Anwendung

¹⁾ Vgl. HELMHOLTZ' Rede zu FARADAY'S Gedächtniß; Vorträge und Reden, Band 2, Braunschweig 1884.

des AVOGADRO'schen Gesetzes geschlossen, daß dessen Molekeln aus nur je einem Atom bestehen. Für ihn könnte es daher keine intramolekulare Energie geben, und es müßte der aus der Theorie berechnete Werth des Verhältnisses der specifischen Wärmen $\kappa = 5/3$ bei Quecksilberdampf sich als zutreffend erweisen. In der That haben KUNDT und WARBURG durch Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Quecksilberdampf (vgl. Seite 195) für diesen nahezu $\kappa = 5/3$ gefunden. Dadurch hat jene Hypothese von CLAUSIUS einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit gewonnen, daß nämlich die Abweichungen von dem Werthe $\kappa = 5/3$ auf die intramolekulare Energie der mehratomigen Molekeln zurückzuführen seien.

Alle Entwicklungen der früheren Paragraphen behalten aber auch für die Gase mit je zwei oder mehr Atomen in der Molekel Gültigkeit, wenn nur unter L die lebendige Kraft allein der fortschreitenden Bewegung der ganzen Molekeln verstanden wird. Denn der Druck wird allein durch den Anprall der ganzen Molekeln gegen eine Wand hervorgerufen; letztere muß eine herankommende Molekel zurückwerfen und der fortschreitenden Geschwindigkeit ihres Schwerpunktes den entgegengesetzten Werth ertheilen. Erst wenn wir die kinetische Deutung der ganzen inneren Energie als Wärmebewegung zu unseren Berechnungen heranzogen, wie in diesem Paragraphen, müssen wir zu L , zu der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molekeln, bei mehratomigen hinzufügen die lebendige Kraft der intramolekularen Bewegungen; letztere wollen wir mit A bezeichnen.

CLAUSIUS macht weiter die Annahme, daß bei einem Gase, dessen Molekeln aus mehreren Atomen bestehen, die beiden Theile L und A der lebendigen Kraft in einem festen Verhältnisse zu einander stehen. Das ist eine durchaus wahrscheinliche Annahme; denn mit zunehmender Lebhaftigkeit der fortschreitenden Bewegung werden die Erschütterungen der Molekeln beim Anprall an Wände oder gegen andere Molekeln immer stärker werden, und durch diese Erschütterungen wird ein Theil der Steigerung der fortschreitenden Bewegung auf die einzelnen Atome übertragen, sodaß auch die lebendige Kraft der intramolekularen Bewegung der letzteren wächst. Wenn daher auch CLAUSIUS den strengen Nachweis nicht lieferte, daß das Verhältniß zwischen der einen (L) und der anderen (A) lebendigen Kraft nothwendig eine constante Größe sei, so ist doch ein erheblicher Anstoß an dieser Hypothese nicht zu nehmen.

Auch noch die Gleichungen dieses Paragraphen bleiben für mehratomige Molekeln bestehen bis einschliesslich (55), nur dass L und \mathcal{Q} die lebendige Kraft allein der fortschreitenden Bewegung bedeuten. Die Zunahme der inneren Energie U pro Masseneinheit ist aber allgemein nicht mehr gleich zu setzen derjenigen von \mathcal{Q} , wie in (56), sondern ihr proportional:¹⁾

$$\frac{dU}{d\mathcal{Q}} = \nu \cdot \frac{d\mathcal{Q}}{d\mathcal{Q}} \quad (57)$$

wo ν ein Factor, der für einatomige Molekeln gleich 1, für andere gröfser als 1 ist, und zwar um so gröfser, je höher die Zahl der Atome in der Molekel, da um so mehr Energie im Verhältnifs auf den intramolekularen Antheil entfällt. An Stelle von (56) tritt allgemeiner:

$$\gamma = \nu \cdot \frac{2}{3} \cdot (c - \gamma)$$

woraus für $\kappa = c/\gamma$:

$$\kappa = 1 + \frac{2}{3\nu}$$

Je gröfser also ν , das heifst aus je mehr Atomen eine Molekel des betreffenden Gases besteht, um so weiter wird der Werth von κ unter $5/3$ heruntersinken, wie in der That gefunden worden ist. Für die auf Seite 189 erwähnten Gase mit je zwei Atomen in einer Molekel hat sich κ nahe $= 7/5$ ergeben; daraus würde für sie $\nu = 5/3$ folgen.

Noch eine andere Schlussfolgerung, die spezifische Wärme betreffend, kann in Anknüpfung an Gleichung (53) gezogen werden. Aus dieser wurde damals sogleich nach ihrer Ableitung (Seite 399) geschlossen, dass die mittlere lebendige Kraft (der fortschreitenden Bewegung) je einer Molekel für alle Gase bei derselben Temperatur denselben Werth hat und proportional der absoluten Temperatur zunimmt. Zu diesem Resultat nehmen wir hinzu das Gesetz von AVOGADRO, dass die Zahl der Molekeln in gleichem Volumen ver-

¹⁾ Hierbei ist keine Rücksicht genommen auf die etwaige Aenderung der potentiellen Energie der intramolekularen Kräfte zwischen den Atomen bei steigender Temperatur. Entweder muss diese dann auch proportional dL angenommen werden, oder sie muss gleich Null gesetzt werden. Letzteres geschieht von BOLTZMANN, wenn er die Atome in der Molekel als starr mit einander verbunden annimmt, wie Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. 74, p. 553, 1878; er berechnet dann auch wirklich auf Grund dieser Annahme für zweiatomige Molekeln $\kappa = 7/5$, für drei- und mehratomige $\kappa = 4/3$. A. d. H.

schiedener Gase dieselbe ist bei gleichem Druck und gleicher Temperatur. Dann folgt, daß zwischen verschiedenen Gasen gleicher Druck gleiche Capacität gleicher Volumina für die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung implicirt. Daraus folgt noch nicht ohne Weiteres gleiche Wärmecapacität gleicher Volumina bei gleichem Druck; aber nach (57) ist die Zunahme der Gesamtenergie das ν -fache von derjenigen der lebendigen Kraft \mathcal{Q} ; und für die Gase: Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Stickoxyd, Kohlenoxyd, Chlorwasserstoff ist, wie wir vorhin sahen, übereinstimmend $\nu = 5/3$. Für sie würde daher auch die Wärmecapacität gleicher Volumina bei gleichem Druck dasselbe Multiplum der Capacität für lebendige Kraft der fortschreitenden Molekularbewegung sein; und da letztere dieselben Werthe haben, folgt dasselbe auch für erstere. Dies findet sich auch in der That bestätigt.¹⁾

Fünftes Kapitel.

Erscheinungen, die von den Kräften der Molekeln und von ihrer Raumerfüllung abhängen.

§ 98. Abweichungen von den Gasgesetzen.

Schon wiederholt ist erwähnt worden, daß das BOYLE-MARIOTTEsche und das GAY-LUSSAC'sche Gesetz zwar für die schwer zu verflüssigenden Gase sehr nahe genau gültig sind; aber doch nicht ganz vollkommen. In § 54 wurde auf Seite 225 und 226 gezeigt, daß aus der Annahme, für einen Körper sei $\frac{\partial U}{\partial v} = 0$, für ihn die Zustandsgleichung eines idealen Gases folgt,²⁾ sodafs also strenge Gültigkeit der idealen Gasgesetze zur Voraussetzung hat die strenge Gültigkeit der Unabhängigkeit der inneren Energie U vom Volumen.

¹⁾ Siehe die Columne VII der Tabelle auf Seite 62 bei CLAUSIUS, *Mechan. Wärmetheorie*, Bd. I, 1876. CLAUSIUS hat dort „die spezifische Wärme bei constantem Volumen, dem Volumen nach verglichen mit Luft“; d. h. er bildet die Producte $\gamma \cdot d$, wo d die Masse der Volumeneinheit im Verhältniß zu derjenigen der Luft bedeutet. A. d. H.

²⁾ Wenn noch die Annahme $b = 0$ (Seite 226) hinzugefügt, d. h. wenn die Raumerfüllung der Molekeln vernachlässigt wird. Auf dieser Abweichung von den Gasgesetzen ist HELMHOLTZ nicht weiter eingegangen; in der allgemeinen Zustandsgleichung von VAN DER WAALS wird sie dagegen berücksichtigt. A. d. H.

Soweit die Genauigkeit der Resultate ging, erschien diese durch den Versuch von GAY-LUSSAC, vervollkommenet von JOULE (Seite 183 und 184) bewiesen.¹⁾ Indessen konnte die Genauigkeit dieser Versuche nicht sehr weit gehen.

Sehr viel genauere Versuche stellte später JOULE in Gemeinschaft mit Sir WILLIAM THOMSON (Lord Kelvin) in folgender Weise an. Von einer Pumpe wurde ein Luftstrom zuerst durch ein von einem Wasserbad umspültes Schlangenrohr geleitet, um eine bestimmte ablesbare Temperatur anzunehmen. Sodann musste der Luftstrom einen Baumwollpfropf passieren, der in einer Röhre enthalten war. Die Langsamkeit, mit welcher die stark comprimirt Baumwolle die Luft hindurchstreichen liefs, verursachte eine sehr erhebliche Drucksteigerung vor dem Pfropf. Hinter diesem konnte die Temperatur der Luft wieder gemessen werden. Wenn die Pumpe regelmäßig arbeitete, trat nach kurzer Zeit eine stationäre Strömung ein. Wäre die innere Energie eines Gases vom Volumen vollkommen unabhängig, so hätte sich keine Temperaturdifferenz vor und hinter dem Pfropf zeigen dürfen. Es würde nämlich beim Ausströmen der Luft unter dem Einfluss derselben Druckdifferenz, aber ohne Vorhandensein des Pfropfs, Strahlbildung und Erzeugung von lebendiger Kraft dieser Strahlbewegung der Gesamtluftmasse stattfinden; diese lebendige Kraft hätte ihr Aequivalent in Abkühlung des Gases gefunden. Durch den Pfropf wird aber die lebendige Kraft des Strahles im Entstehen verhindert, oder beim Entstehen sogleich wieder vollständig in ungeordnete Wärmebewegung zurückverwandelt. Es zeigte sich nun auch die Temperatur vor und hinter dem Pfropf nahezu, aber doch nicht völlig gleich. Bei Luft und Kohlensäure fanden JOULE und THOMSON eine geringe Abkühlung, den nach ihnen benannten „cooling effect“. Diese Abkühlung ist dadurch zu

¹⁾ Die Schlussfolgerung auf Seite 184, aus welcher die Gleichung (7) dort hervorgeht, ist wohl etwas zu summarisch. Man könnte sie vervollkommen, indem man sich den GAY-LUSSAC'schen Versuch folgendermaßen angestellt denkt. Eine Gasmenge sei in dem einen Theile eines cylindrischen Gefäßes abgesperrt durch einen den Endflächen parallelen Schieber. Der andere Theil des Gefäßes sei evacuirt, enthalte aber eine Reihe sehr nahe benachbarter Schieber, die alle jenem ersten parallel sind. Dieser letztgenannte Schieber werde dann als erster seitlich herausgezogen; für den dann eintretenden Differentialprocess gilt dann genau das auf Seite 184 im Text Gesagte. Wenn dann nach Eintritt des inneren Temperatúrausgleiches in der Gasmasse der folgende Schieber seitlich herausgezogen wird u. s. f., so gilt dasselbe für jeden der Differentialprocesse, und daher auch für den Gesamtprocess.

erklären, daß doch noch zwischen den Gasmolekeln schwache Kräfte wirksam sind, welche bei der Vergrößerung der Molekularabstände Arbeit leisten. In den erwähnten Fällen müssen diese Kräfte Anziehungen sein, so daß gegen sie bei Ausdehnung Arbeit geleistet werden muß auf Kosten eines kleinen Theils der lebendigen Kraft der Molekularbewegung, so daß Abkühlung eintritt.¹⁾ Man kann den Werth der letzteren angeben als Bruchtheil derjenigen Abkühlung, welche bei gleich großer adiabatischer reversibler Ausdehnung durch die äußere Arbeitsleistung eintreten würde. Sie betrug in dieser Weise angegeben bei Luft $1/477$, bei Kohlensäure $1/77$.²⁾

Entsprechend früheren Bemerkungen würde man sich vorzustellen haben, daß bei gewöhnlicher Dichtigkeit nicht alle Molekeln eines Gases durch ihre gegenseitigen Anziehungen den JOULE-THOMSON-Effect verursachen, sondern nur diejenigen Molekeln, die sich einander gerade bis zur Beeinflussung genähert haben. Je weiter ein Gas von der Verflüssigung entfernt ist, um so geringere Abweichungen vom „idealen“ Gas wird es zeigen; das kommt in dem kleineren Werth der obigen Abkühlung für Luft gegenüber Kohlensäure zum Ausdruck. Je mehr man die Molekeln durch Abkühlung oder Compression einander nähert, um so häufiger werden sie bei den Collisionen unter den Einfluß ihrer gegenseitigen Anziehungen kommen; um so mehr wird sich das Verhalten des Gases von dem „idealen“ entfernen, bis schließlich Verflüssigung eintritt.³⁾

Für Wasserstoff war wegen seiner sehr geringen Gasdichte ein besonders kleiner JOULE-THOMSON-Effect zu erwarten. Er beträgt in der That nur etwa $1/13$ von demjenigen in Luft. Merkwürdiger-

¹⁾ Diese Abkühlung ist es, welche LINDE bei seinen Kältemaschinen benutzt. Erste Beschreibung Ztschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 1895. Weitere Literaturangaben s. BEHN, Jahresber. d. Phys. Ver. Frankf. a. M. 1900/1901. A. d. H.

²⁾ Diese Verhältniszahlen gelten nur für bestimmte Versuchsbedingungen. Meist pflegt man die Größe des JOULE-THOMSON-Effectes in der Weise anzugeben, daß pro Atmosphäre Druckdifferenz und bei 0° C. die Abkühlung für Luft $0,276^{\circ}$, für Kohlensäure $1,39^{\circ}$ beträgt. — Ueber die Abhängigkeit des cooling effects von der Temperatur und ausführlichere Theorie vgl. KIRCHHOFF, Theorie der Wärme, pag. 84—87. A. d. H.

³⁾ Die Richtigkeit dieser Auffassung wird bewiesen durch die quantitative Berechenbarkeit des JOULE-THOMSON-Effects aus der VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung; siehe dessen: „Continuität d. gasförm. u. flüss. Zustandes“, deutsch von ROTH, Leipzig 1881, pag. 112—116. A. d. H.

weise hat er aber auch umgekehrten Sinn, das heisst: die ausserordentlich kleine Temperaturänderung bei arbeitsloser Ausdehnung besteht in einer Erwärmung.¹⁾

§ 99. Erscheinungen, die von der Weglänge der Molekeln abhängen.

Zu Beginn des § 89 haben wir schon besprochen, dass es Erscheinungen giebt, die nur durch die Annahme sehr häufiger Collisionen zwischen den Gasmolekeln erklärbar sind, so dass sie jedesmal nach einer sehr kurzen geradlinigen Bahn von dieser durch einen Stoss in einen anderen Weg nach seitlicher Richtung hin oder sogar rückwärts abgelenkt werden. Nur bei dieser Annahme sind die sehr grossen molekularen Geschwindigkeiten, die wir in § 88 berechneten, mit den Thatsachen vereinbar. Als Ursache der Häufigkeit der Collisionen würden wir dann die räumliche Ausdehnung entweder der undurchdringlichen Molekelmasse selbst, oder des Mercklichkeitsgebietes ihrer Kraftwirkung anzusehen haben.

Zur Annahme sehr kurzer Zwischenzeiten zwischen zwei Zusammenstößen nöthigt erstens die gegenüber den molekularen Geschwindigkeiten langsame Diffusion. Dass diese eine ziemliche Zeit erfordert, sehen wir ja, wenn zwei verschieden schwere Gase, z. B. Kohlensäure und Luft, Luft und Leuchtgas oder Wasserstoff über einander geschichtet werden und man sorgfältig vermeidet, Strömungen durch Temperaturunterschiede oder mechanische Störungen hervorzurufen. Offenbar ist die Schnelligkeit der Diffusion abhängig von der Zahl der Zusammenstöße und um so kleiner, je häufiger letztere sind. Ganz analog ist der Vorgang der Wärmeleitung im Inneren eines Gases, wenn über einen kalten Theil einer Gasmasse darübergeschichtet ist eine heisere Menge desselben Gases. Dann geschieht die Uebertragung der Wärme nur sehr langsam; und zwar geschieht sie einerseits dadurch, dass Molekeln mit grösserer lebendiger Kraft aus dem oberen wärmeren Theile hineinschießen in den unteren kälteren Theil; andererseits auch dadurch, dass die grössere lebendige Kraft der oberen Molekeln durch die Zusammenstöße übertragen wird auf die unteren. Auf beiderlei Weise hängt die wahre Wärmeleitung ab von der Zahl der Collisionen. Nicht zu verwechseln ist

¹⁾ Aber nur bei gewöhnlichen Temperaturen. Bei hinreichender Annäherung der Molekeln durch Temperaturerniedrigung besteht auch für Wasserstoff der JOULE-THOMSON-Effect in einer Abkühlung. Vgl. K. OLSZEWSKI, Ann. d. Phys. 7, p. 818, 1902. A. d. H.

damit der Temperatúrausgleich durch Convection, wenn die Erwärmung eines Gases von einer tiefer befindlichen Stelle ausgeht und die leichter gewordenen wärmeren Theile in die Höhe steigen. Diese Convection geschieht schnell, die wahre Leitung aber langsam. Ein drittes hierhin gehöriges Phänomen ist die sogenannte innere Reibung. Es können Schichten desselben Gases an einander grenzen, welche verschiedene Geschwindigkeiten haben, z. B. ein Strahl bewegter Luft grenzt an ruhende umgebende Luft; oder im oberen Theile eines cylindrischen Gefäßes wird eine Wirbelbewegung erzeugt, während der untere Theil anfänglich nicht mitwirbelt. Dann verharren die beiden Schichten nicht dauernd in diesem Bewegungsunterschied; die ruhende wird allmählich mit hineingezogen in die Bewegung, während die bewegte gleichzeitig an Geschwindigkeit verliert. Ganz ähnlich erscheint der Vorgang, daß statt eines oberen wirbelnden Theiles des Gases etwa vorhanden ist eine rotirende feste Scheibe, welche die mit ihr in Berührung befindliche Gasmenge allmählich hineinzieht in ihre Drehung, während sie selbst solche verliert. Diesen Verlust bezeichnet man dann allgemein in der Mechanik als durch Reibung hervorgerufen, in diesem Fall durch Reibung jener Scheibe an dem umgebenden Gase. Entsprechend hat man die Mittheilung von Bewegung einer bewegten an eine ruhende Gasschicht innere Reibung genannt. Der Vorgang würde so zu erklären sein, daß wir die Bewegung der Molekeln in dem Gasstrom als eine zusammengesetzte zu betrachten haben, zusammengesetzt aus der ungeordneten Wärmebewegung, deren Vertheilung dem MAXWELL'schen Gesetze folgt, und aus einer allen Molekeln gemeinsamen Bewegungscomponente, welche der Strömung der Gesamtmasse entspricht. In Folge der Wärmebewegung fahren nun einzelne Theilchen aus dem Strahle seitlich heraus und übertragen dabei die Strömungsgeschwindigkeit auf die benachbarten Molekeln, denen eine solche ursprünglich nicht zukam, indem sie mit ihnen zusammenstoßen.

Alle drei betrachteten Vorgänge können wir als Vermischungen bezeichnen, die Diffusion als Vermischung chemisch verschiedener Molekeln, die Wärmeleitung als Vermischung von Molekeln mit verschiedener Stärke der Wärmebewegung, und die innere Reibung als Vermischung von Molekeln mit verschiedener Geschwindigkeit einer gemeinsamen Fortbewegung im Raume. Diese drei Arten von Vermischungen werden alle um so schneller vor sich gehen, je größer die mittlere Länge je eines der geradlinigen Wegstücke ist, die eine Molekel zwischen zwei Zusammenstößen mit anderen zurücklegt. In

einer Theorie jener Erscheinungen wird diese mittlere geradlinige Weglänge eine wesentliche Rolle spielen. Man hat nun durch die messenden Beobachtungen jener Phänomene bestätigt, daß sie diejenige Abhängigkeit von den physikalischen Bedingungen zeigen, welche die Theorie erwarten läßt, namentlich soweit sich Schlüsse ziehen lassen ohne besondere Voraussetzungen über die Gesetze der Molekularkräfte. Andererseits giebt eine solche Theorie die Möglichkeit an die Hand, aus den gemessenen Coefficienten der Vermischungsvorgänge die mittlere geradlinige Weglänge der Molekeln zu berechnen.

Wir wollen hier nur einige der Schlüsse entwickeln, welche sich ohne größere Rechnungen ergeben. Wenn die Dichtigkeit eines Gasvolumens ungeändert bleibt, aber die Temperatur gesteigert wird, so nimmt die Geschwindigkeit der Wärmebewegung zu. Jedenfalls also folgt zunächst, ohne daß hierzu auf die Zusammenstöße eingegangen werden müßte, daß die Geschwindigkeit der drei betrachteten Mischungsvorgänge mit steigender Temperatur zunimmt, wie in der That beobachtet worden ist.

Gehen wir jetzt auf die mittlere Weglänge ein. Wenn bei ungeänderter Temperatur die Dichtigkeit erhöht wird, so nimmt die Zahl derjenigen Molekeln, welche einer sich bewegenden, anderen in den Weg kommen, proportional der Dichtigkeit zu. Denn einer Molekel kommt ein gewisser Querschnitt q ihrer Molekularwirkungen rings um die Bahn ihres Schwerpunktes herum zu. Würde sie ihrer Bewegung während einer Zeit t geradlinig mit der Geschwindigkeit c fortsetzen, so bestreicht der Querschnitt ihrer Molekularwirkungen einen Raum von der Größe $q.ct$. Ist nun weiter \mathfrak{N} die Zahl der Molekeln pro Volumeneinheit, so wären in jenem Raum vorhanden $\mathfrak{N}.q.ct$ Molekeln. Wenn diese in jenem Raum gleichmäßig vertheilt und ruhend wären, würde die früheste Collision der bewegten Molekel mit der ersten ruhenden nach Zurücklegung eines Weges erfolgen, der gleich wäre dem zuerst gedachten, aber wegen den Collisionen nicht wirklichen Wege, von der Länge ct , dividirt durch die Zahl der Molekeln in dem bestrichenen Raum. Also wird die Weglänge bis zur ersten Collision gleich:

$$\frac{ct}{\mathfrak{N}.q.ct} = \frac{1}{\mathfrak{N}.q}$$

Wenn nun auch die in dem bestrichenen Raum vorhandenen Molekeln thatsächlich nicht ruhen und nicht gleichmäßig verteilt sind, so ist

ja doch dieselbe Ueberlegung auch nicht nur für eine stofsende Molekel, sondern für überaus viele zu machen, so dafs für den Mittelwerth aller dieser Collisionen die Weglänge jedenfalls nahe denselben Werth erhalten wird, wie wenn alle anderen Molekeln ruhen und gleichmäfsig verteilt wären. Zunächst zeigt der abgeleitete Werth für die mittlere Weglänge, dafs sie der Molekelzahl pro Volumeneinheit und damit also auch der Dichtigkeit umgekehrt proportional ist. Für die Diffusion, die Wärmeleitung, die innere Reibung kommt aber nicht nur das Vordringen einer Molekel, sondern die vordringende Gesamtzahl der chemisch, thermisch, mechanisch verschiedenen Molekeln durch eine Grenzfläche dieser Verschiedenheiten hindurch in Betracht. Diese Gesamtzahl ist nun der Dichtigkeit direct proportional; die Weglänge des Eindringens jeder einzelnen Molekel ihr umgekehrt proportional; also die Schnelligkeit des Transports nicht nur einer Molekel, sondern der Gesamtzahl von der Dichtigkeit unabhängig. Die experimentellen Untersuchungen über die innere Reibung, Wärmeleitung, Diffusion haben in der That dieses überraschende Resultat der Theorie bestätigt.

Diese Unabhängigkeit der inneren Reibung von der Dichtigkeit zeigt sich insbesondere bei der Verdünnung von Gasen. Verdünnte Gase verhalten sich in Bezug auf alle durch die Reibung bedingten Phänomene wie zähe Flüssigkeiten. Man kann deren Verhalten dahin charakterisiren, dafs der Einflufs der Reibung über denjenigen des Beharrungsvermögens überwiegt; dies zeigt sich z. B. wenn man eine zähe Flüssigkeit in Rotation versetzt hat, dafs sie dem Beharrungsvermögen entgegen sehr schnell zur Ruhe kommt. Wenn man nun ein Gas verdünnt, so nehmen Dichtigkeit und Beharrungsvermögen ab, die Reibung aber bleibt, wie wir vorhin aus unseren Ueberlegungen folgerten, ungeändert; also wird deren Einflufs immer mehr dem Beharrungsvermögen gegenüber hervortreten, so dafs Erscheinungen eintreten ähnlich denen bei zähen Flüssigkeiten.

Die Unabhängigkeit der inneren Reibung von der Dichtigkeit findet sich nicht mehr bestätigt bei den allergröfsten Verdünnungen. Indessen wird bei diesen auch die mittlere Weglänge so grofs, dafs der Einflufs der Gefäfswände sich geltend machen mufs, worauf wir sogleich noch einmal zurückkommen werden.

Durch die auseinandergesetzte Gemeinsamkeit der Gesichtspunkte für die Theorie der Diffusion, der Wärmeleitung und der inneren Reibung werden sich nun weiter numerische Beziehungen

zwischen den Coefficienten ergeben, durch welche diese drei Erscheinungen charakterisirt werden, und diese theoretisch abgeleiteten Beziehungen haben sich auch im Großen und Ganzen experimentell bestätigt gefunden.

Die Ableitung des Ausdruckes von Seite 414 für die mittlere Weglänge unter den dort gemachten vereinfachenden Annahmen rührt von CLAUDIUS her, der seinen Ausdruck weiterhin verbessert hat durch Berücksichtigung der Bewegung aller Molekeln. Weiter ist sie dann noch verbessert worden durch Berücksichtigung der Verschiedenheit der Geschwindigkeiten der einzelnen Molekeln. Auch sind noch die Unterschiede der relativen Lagen zweier Molekeln im Augenblick des Zusammenstoßes in Rechnung zu ziehen, was durch verschiedene Theorien in verschiedener, von keiner in ganz zuverlässiger Weise geschieht, so daß auch die Resultate der Theorien nicht ganz mit einander übereinstimmen. Da die verschiedenen Rechnungen aber so ziemlich zu denselben Resultaten führen, muß man ihnen doch eine gewisse Wahrscheinlichkeit zugestehen. Durch Anwendung der von diesen Theorien abgeleiteten Formeln, welche den Zusammenhang zwischen mittlerer Weglänge und den Coefficienten der Diffusion, der Wärmeleitung und der inneren Reibung ergeben, läßt sich aus den beobachteten Werthen der letzteren Coefficienten die mittlere Weglänge berechnen. Die gefundenen Zahlen liegen um $\frac{1}{10000}$ mm herum, also wie für die Zulässigkeit der in § 88 berechneten großen Werthe der Geschwindigkeiten verlangt werden mußte, ungemein kleine Längen. Man hat berechnet beim Druck einer Atmosphäre für:

Luft	0,000 086 mm
Sauerstoff	0,000 089 „
Stickstoff	0,000 084 „
Kohlenoxyd	0,000 084 „
Kohlensäure	0,000 058 „
Wasserstoff	0,000 160 „

Diese Zahlen können wenigstens dazu dienen, eine Vorstellung von der minimalen Kürze der geradlinigen Wege zwischen zwei Zusammenstoßen und der außerordentlichen Häufigkeit der letzteren zu geben.

Andererseits sieht man, daß bei Verdünnung auf ein Milliontel, die in stark evacuirten Röhren erreicht wird, die Weglänge der

Luftmolekeln schon gleich 86 mm wird, so daß die Gefäßwände sich bereits bei den einzelnen geradlinigen Wegen der Molekeln störend geltend machen und es sich erklärt, daß bei derartig hohen Verdünnungen die Gesetze der Erscheinungen ganz andere werden.

Eine völlig von den vorhergehenden verschiedene Theorie der Wärmeleitung, inneren Reibung und Diffusion hat MAXWELL aufgestellt, indem er zwischen zwei Molekeln Kräfte annimmt, die der fünften Potenz ihrer Entfernung von einander umgekehrt proportional sind. Die beiden Molekeln beschreiben dann, hinreichend nahe gekommen, hyperbelähnliche Bahnen um den gemeinsamen Schwerpunkt. Der Asymptotenwinkel giebt die Richtungsänderung der Bahn an, und auf diese Ablenkung von einer einmal eingeschlagenen Richtung wird es in der Theorie jener Mischungsvorgänge ankommen. Andererseits wird der Asymptotenwinkel abhängen von dem Gesetz der Molekularkraft, und da wir sonst nichts über diese wissen, hat MAXWELL sie der fünften Potenz der Entfernungen umgekehrt proportional gesetzt, wesentlich nur deshalb, weil dies die günstigste Voraussetzung für die Durchführbarkeit der Rechnung ist. Immerhin ist die MAXWELL'sche Theorie in sich consequent, während eine widerspruchslose Verfolgung der anderen Theorien nicht gelingt.¹⁾

¹⁾ Vgl. KIRCHHOFF, Theorie der Wärme, p. 210.