

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE GLASSE.

LXVI. Band.

ERSTE ABTHEILUNG.

6.

Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Botanik,
Zoologie, Geologie und Paläontologie.

Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gas- molekülen.

Von Ludwig Boltzmann in Graz.

(Mit 4 Holzschnitten.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. October 1872.)

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

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

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

I. Betrachtung einatomiger Gasmoleküle.

Sei irgend ein Raum mit sehr vielen Gasmolekülen erfüllt, deren jedes ein einfacher materieller Punkt ist. Jede Molekül fliege während des grössten Theiles der Zeit geradlinig mit gleichförmiger Geschwindigkeit fort. Nur wenn sich zwei Moleküle zufällig sehr nahe kommen, beginnen sie auf einander einzuwirken. Ich nenne diesen Vorgang, während dessen zwei Moleküle auf einander einwirken, einen Zusammenstoss der beiden Moleküle, ohne dass jedoch dabei an einen Stoss elastischer Körper zu denken ist; die während des Zusammenstosses wirksamen Kräfte können vielmehr ganz beliebig sein. Selbst wenn zu Anfang der Zeit alle Moleküle dieselbe Geschwindigkeit besessen hätten, würden sie dieselbe im Verlaufe der Zeit nicht immer beibehalten. In Folge der Zusammenstösse werden vielmehr einige Moleküle grössere, andere kleinere Geschwindigkeiten annehmen, bis sich endlich eine solche Vertheilung der Geschwindigkeiten unter den Molekülen hergestellt hat, dass dieselbe durch die Zusammenstösse nicht weiter verändert wird. Bei dieser schliesslich sich herstellenden Geschwindigkeitsvertheilung werden im Allgemeinen alle möglichen Geschwindigkeiten von Null bis zu einer sehr grossen Geschwindigkeit vorkommen. Die Zahl der Moleküle, deren Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ liegt, wollen wir mit $F(v)dv$ bezeichnen. Dann bestimmt uns also die Function F die Geschwindigkeitsvertheilung vollständig. Für den Fall einatomiger Moleküle, den wir jetzt betrachten, fand bereits Maxwell für $F(v)$ den Werth $Av^2e^{-Bv^2}$, wobei A und B Constanten sind, so dass also die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen

Geschwindigkeiten durch eine ähnliche Formel gegeben wird, wie die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Beobachtungsfehler in der Theorie der Methode der kleinsten Quadrate. Der erste Beweis jedoch, den Maxwell für diese Formel gab, wird von ihm selbst als unrichtig bezeichnet. Später gab er zwar einen sehr eleganten Beweis dafür, dass, wenn man die obige Geschwindigkeitsvertheilung einmal unter den Glasmolekülen hergestellt hat, dieselbe in der That durch die Zusammenstösse nicht weiter verändert wird. Er sucht auch zu beweisen, dass es die einzige Geschwindigkeitsvertheilung von der betrachteten Eigenschaft ist. Allein der letztere Beweis scheint mir wieder Fehlschlüsse zu enthalten¹. Es ist somit noch nicht bewiesen,

¹ Erstlich sollte Maxwell eigentlich beweisen, dass eben so oft ein Paar von Molekülen ihre Geschwindigkeit von OA , OB in OA' , OB' verwandeln, wie umgekehrt, während er thatsächlich nur davon spricht, dass ein Molekül eben so oft seine Geschwindigkeit von OA in OA' , als von OA' in OA verwandelt; dann behauptet Maxwell, dass, wenn die Geschwindigkeit OA öfter in OA' als umgekehrt übergehe, um ebensoviel öfter die Geschwindigkeit OA' in OA'' als umgekehrt übergehen müsse, weil sonst die Anzahl der Moleküle mit der Geschwindigkeit OA' nicht constant bleiben könnte, welcher Schluss nur erlaubt wäre, wenn die Geschwindigkeit OA' in gar keine andere, als OA und OA'' übergehen könnte. In der That kann nur geschlossen werden, dass eine oder mehrere Geschwindigkeiten OA'' , OA''' ... existiren, in welche die Geschwindigkeit OA' öfter übergeht, als umgekehrt. Um endlich zu beweisen, dass es nicht möglich sei, dass die Geschwindigkeit eines Moleküls öfter von OA in OA' als umgekehrt übergehe, sagt Maxwell, dasselbe müsste sonst eine in sich zurücklaufende Reihe von Geschwindigkeiten OA , OA' , OA'' ... OA lieber in der einen, als in der umgekehrten Ordnung durchlaufen. Dies könne aber nicht sein, denn es liesse sich kein Grund angeben, behauptet er, weshalb das Molekül diesen Cyclus lieber in der einen als in der anderen Ordnung durchlaufe. Diese letztere Behauptung aber scheint mir das zu beweisende als schon bewiesen anzunehmen. Denn nehmen wir bereits als bewiesen an, dass sich die Geschwindigkeit eines Moleküls eben so oft von OA in OA' , wie umgekehrt, verwandelt, dann wäre freilich kein Grund, warum es diesen Cyclus lieber in der einen, als in der anderen Ordnung durchlaufe. Nehmen wir dagegen den zu beweisenden Satz noch nicht als erwiesen an, so wäre gerade die Thatsache, dass sich die Geschwindigkeit eines Moleküls lieber von OA in OA' , als umgekehrt, lieber von OA' in OA'' , als von OA'' in OA' u. s. w. verwandelt, der Grund, weshalb dasselbe jene

dass, wie immer der Zustand des Gases zu Anfang gewesen sein mag, er sich immer dieser von Maxwell gefundenen Grenze nähern muss. Es könnte sein, dass es ausser dieser noch verschiedene andere mögliche Grenzen gibt. Dieser Beweis gelingt aber leicht mittelst der Auffassungsweise des Problems, zu deren Auseinandersetzung ich jetzt schreiten will, und welche zudem den Vortheil bietet, dass sie sich direct auf mehratomige Moleküle, also auf den in der Natur wahrscheinlich allein vorkommenden Fall übertragen lässt.

Ich beginne damit, das Problem nochmals genau zu definiren. Gesetzt also, wir hätten irgend einen Raum R , in demselben befinden sich sehr viele Gasmoleküle. Jedes Molekül ist ein einfacher materieller Punkt, der sich in der bereits geschilderten Weise bewegt. Während des grössten Theiles der Zeit fliegt er geradlinig mit gleichförmiger Geschwindigkeit fort. Nur wenn sich zwei Moleküle sehr nahe kommen, beginnen sie auf einander zu wirken. Das Wirkungsgesetz der Kräfte, die während eines Zusammenstosses wirksam sind, muss uns natürlich gegeben sein. Ich will aber bezüglich desselben gar keine beschränkende Annahme machen. Es kann uns gegeben sein, dass zwei Moleküle wie elastische Kugeln von einander abprallen; es kann uns auch jedes beliebige andere Wirkungsgesetz gegeben sein. Bezüglich der Gefässwände, welche das Gas umschliessen, will ich jedoch voraussetzen, dass die Moleküle an denselben wie elastische Kugeln reflectirt werden. Es würde da auch jedes beliebige Wirkungsgesetz dieselben Formeln liefern. Aber es vereinfacht die Sache, wenn wir uns über das Gefäss diese specielle Vorstellung machen. Wir stellen uns nun folgendes Problem: Es sei zu Anfang der Zeit also für $t=0$, der Ort, die Geschwindigkeit und die Geschwindigkeitsrichtung jedes unserer Moleküle gegeben. Es wird gefragt, welches ist der Ort, die Geschwindigkeit und die Geschwindigkeitsrichtung jedes Moleküls nach Verlauf einer beliebigen

Reihe von Geschwindigkeiten lieber in der Ordnung $OA, OA', OA' \dots OA$, als in der umgekehrten durchlaufen würde. Beide Vorgänge sind ja nichts weniger als identisch. Es kann daher auch nicht a priori auf ihre gleiche Wahrscheinlichkeit geschlossen werden.

Zeit t . Da uns die Gestalt des Gefässes R , sowie das Wirkungsgesetz der während der Zusammenstösse wirksamen Kräfte gegeben ist, so ist dieses Problem natürlich ein vollständig bestimmtes. Es ist jedoch klar, dass es in dieser Allgemeinheit nicht vollständig auflösbar ist. Die Lösung wird aber eine viel leichtere, wenn wir an die Stelle dieses ganz allgemeinen Problems nur ein etwas specielleres setzen. Nur zwei ganz in der Natur der Sache liegende Beschränkungen wollen wir da hinzunehmen. Es ist zunächst klar, dass nach Verlauf einer sehr langen Zeit für die Geschwindigkeitsrichtung eines Moleküls jede Richtung im Raume gleich wahrscheinlich sein wird. Handelt es sich daher bloß darum, die nach langer Zeit sich herstellende Geschwindigkeitsvertheilung zu finden, so können wir annehmen, dass schon zu Anfang jede Geschwindigkeitsrichtung gleich wahrscheinlich gewesen sei. Es kann der allgemeinste Fall auf keine anderen schliesslichen Zustandsvertheilungen führen, als dieser speciellere. Dies sei die erste Beschränkung, welche wir machen wollen. Die zweite sei, dass die Geschwindigkeitsvertheilung schon zu Anfang der Zeit eine gleichförmige gewesen sei. Ich muss da zunächst erklären, was ich unter einer gleichförmigen Geschwindigkeitsvertheilung verstehe. Es wird für die Folge besser sein, statt der Geschwindigkeit die lebendige Kraft eines Moleküls einzuführen. Thun wir das gleich jetzt. Es sei x die lebendige Kraft eines unserer Gasmoleküle, so dass also $x = \frac{mv^2}{2}$ ist. R ist der gesammte

Raum, in dem unser Gas eingeschlossen ist. Construiren wir in diesem Raume R einen kleineren (r will ich ihn nennen), dessen Gestalt ganz beliebig ist, dessen Volumen aber gleich eins sein soll. Wir setzen voraus, dass im Raume r noch immer sehr viele Moleküle sind, dass also seine Dimensionen gross gegen die mittlere Distanz zweier Nachbarmoleküle sind, worin keine Beschränkung liegt, da wir ja die Volumeneinheit so gross wählen können, als wir wollen. Die Anzahl der Moleküle im Raume r , deren lebendige Kraft zur Zeit t zwischen x und $x+dx$ liegt, will ich mit $f(x, t)dx$ bezeichnen. Dieselbe wird im Allgemeinen davon abhängen, wo ich den Raum r im Raume R construire. Es könnten sich z. B. rechts im Raume R die schnelleren,

links die langsameren Moleküle befinden. Dann würde die Anzahl $f(x, t)dx$ verschieden ausfallen, je nachdem ich den Raum r rechts oder links im Raume R construire. Wenn nun dies nicht der Fall ist, wenn die Anzahl $f(x, t)dx$ zu einer gegebenen Zeit vollkommen gleich ausfällt, wo immer ich den Raum r im Raume R construiren mag, so sage ich, die Vertheilung der lebendigen Kraft sei zur Zeit t eine gleichförmige, d. h. also nichts anderes, als die Moleküle mit den verschiedenen lebendigen Kräften sind gleichförmig unter einander gemischt. Es sind nicht rechts die schnelleren, links die langsameren, oder umgekehrt. Es ist da wieder klar, dass nach Verlauf einer sehr langen Zeit die Vertheilung der lebendigen Kraft eine gleichförmige wird; denn dann ist ja jeder Ort im Gase gleichberechtigt. Die Wände stören nicht, da an ihnen die Moleküle wie elastische Kugeln reflectirt werden; also gerade so von ihnen zurücktreten, als ob der Raum jenseits der Wände von gleich beschaffenem Gase erfüllt wäre. Wir können daher wieder annehmen, dass schon zu Anfang der Zeit die Geschwindigkeitsvertheilung eine gleichförmige war. Dies, sowie die gleiche Wahrscheinlichkeit jeder Geschwindigkeitsrichtung zu Anfang der Zeit sind die beiden beschränkenden Annahmen, unter denen wir zunächst das Problem behandeln werden. Es ist klar, dass diese beiden Bedingungen dann auch für alle folgende Zeit erfüllt sein werden, dass also der Zustand des Gases zur Zeit t durch die Function $f(x, t)$ vollständig bestimmt ist. Gegeben sei uns der Zustand unseres Gases zu Anfang der Zeit, also $f(x, 0)$. Gefunden soll werden der Zustand nach Verlauf einer beliebigen Zeit t , also $f(x, t)$. Der Weg, den wir da einschlagen werden, ist derselbe, den man in ähnlichen Fällen immer einschlägt. Wir berechnen zuerst, um wie viel sich die Function $f(x, t)$ während einer sehr kleinen Zeit τ verändert; hiedurch erhalten wir zunächst eine partielle Differentialgleichung für $f(x, t)$; dieselbe muss dann so integrirt werden, dass f für $t = 0$ den gegebenen Werth $f(x, 0)$ annimmt. Wir haben also jetzt eine doppelte Aufgabe vor uns, erstens die Aufstellung der partiellen Differentialgleichung und zweitens deren Integration. Wenden wir uns zuerst an die erste Aufgabe. $f(x, t)dx$ ist die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit, deren lebendige Kraft zur Zeit t zwischen

x und $x+dx$ liegt. So lange ein Molekül mit keinem andern zusammenstösst, behält es seine lebendige Kraft unverändert bei. Würden also keine Zusammenstösse erfolgen, so würde sich die Zahl der Moleküle, deren lebendige Kraft zwischen x und $x+dx$ liegt, also $f(x, t)$ gar nicht ändern; diese Function ändert sich blos durch die Zusammenstösse. Wollen wir daher die Veränderung dieser Function während einer sehr kleinen Zeit τ erfahren, so müssen wir die Zusammenstösse während dieser Zeit der Betrachtung unterziehen. Betrachten wir einen Zusammenstoss, vor welchem die lebendige Kraft des einen der stossenden Moleküle

zwischen x und $x+dx$,

die des andern

zwischen x' und $x'+dx'$

liegt. Dadurch ist natürlich die Natur des Zusammenstosses noch keineswegs vollkommen bestimmt. Je nachdem derselbe ein centraler oder mehr oder weniger schiefer ist, kann vielmehr die lebendige Kraft des einen der stossenden Moleküle nach dem Zusammenstosse noch gar mannigfaltige Werthe haben. Setzen wir voraus, dieselbe liege nach dem Zusammenstosse

zwischen ξ und $\xi+d\xi$;

dann ist aber die lebendige Kraft des 2. Moleküls nach dem Zusammenstosse bestimmt. Bezeichnen wir letztere mit ξ' , so ist nämlich nach dem Principe der Erhaltung der lebendigen Kraft

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

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

	a	b	
vor dem Stosse . .	$x, x+dx$	$x', x'+dx'$	A)
nach „ „ . .	$\xi, \xi+d\xi$		

Unter der Rubrik *a* steht die lebendige Kraft des einen, unter der Rubrik *b* die der anderen der zusammenstossenden Moleküle. Es fragt sich jetzt, wie viele Zusammenstösse geschehen, während der Zeit τ in der Volumeinheit so, dass die lebendige Kraft der stossenden Moleküle zwischen den durch das Schema *A*) dargestellten Grenzen liegt. Die Anzahl dieser Zusammenstösse soll mit dn bezeichnet werden. Die Bestimmung dieser Zahl dn kann nur in recht weitläufiger Weise durch Betrachtung der relativen Geschwindigkeit beider Moleküle geschehen. Da diese Betrachtung ausser ihrer Weitläufigkeit nicht die mindeste Schwierigkeit, aber auch kein besonderes Interesse hat, und ihr Resultat so einfach ist, dass man fast sagen möchte, es verstehe sich von selbst, so will ich mich begnügen, hier dieses Resultat mitzutheilen. Dasselbe besteht in Folgendem: Diese Anzahl dn ist erstens proportional der Zeit τ ; je länger diese Zeit τ ist, desto mehr Zusammenstösse der betrachteten Art erfolgen während derselben; natürlich nur so lange τ sehr klein ist, so dass sich der Zustand des Gases während τ nicht merklich ändert. Zweitens ist dn proportional der Grösse $f(x, t)dx$; dies ist ja die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit, deren lebendige Kraft zwischen x und $x+dx$ liegt; je mehr solcher Moleküle sich in der Volumeinheit befinden, desto öfter stossen sie in der betrachteten Weise zusammen. Drittens ist dn proportional $f(x', t)dx'$; denn was von dem einen der zusammenstossenden Moleküle gilt, gilt natürlich auch vom andern. Das Product dieser drei Grössen muss noch multiplicirt werden mit einem gewissen Proportionalitätsfactor, von dem man leicht einsieht, dass er unendlich klein, wie $d\xi$ sein muss. Derselbe wird im Allgemeinen von der Natur des Zusammenstosses, also von den, den Zusammenstoss bestimmenden Grössen x , x' und ξ abhängen. Wir wollen, um alles dies auszudrücken, den Proportionalitätsfactor mit $d\xi \cdot \psi(x, x', \xi)$ bezeichnen, so dass wir also haben:

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

Dies ist das Resultat, zu dem die exacte Betrachtung des Vorganges des Zusammenstosses führt, durch welche sich natürlich auch die Function ψ bestimmen lässt, sobald das Wirkungs-

gesetz der Moleküle gegeben ist; denn diese Function ψ hängt natürlich von dem Wirkungsgesetze ab. Da wir jedoch diese Function ψ nicht brauchen werden, so wäre ihre Bestimmung hier überflüssig. Wir wollen jetzt in dem durch die Gleichung 2) gegebenen Ausdrücke für dn die Grösse x constant lassen, nach x' und ξ aber über alle möglichen Werthe dieser Grössen integrieren, d. h. bezüglich ξ von Null bis $x+x'$, bezüglich x' von Null bis ∞ . Das Resultat dieser Integrationen bezeichne ich mit $\int dn$; so ist also:

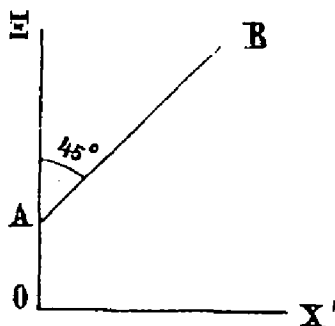
$$\int dn = \tau f(x, t) dx \int_0^{\infty} \int_0^{x+x'} f(x', t) \psi(x, x', \xi) dx' d\xi.$$

Da x für die beiden Integrationen als constant zu betrachten ist, so können wir $f(x, t)$ auch unter die beiden Integralzeichen schreiben, und erhalten:

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

² Anstatt die Grenzen eines bestimmten Integrales wirklich hinzuschreiben, kann man dieselben noch in verschiedener Weise bestimmen, z. B. durch Ungleichungen. In dem bestimmten Integrale der Formel 3) ist x als Constante zu betrachten. Die beiden Integrationsvariablen sind x' und ξ ; dieselben können nur positive Werthe inclusive Null annehmen, denn es sind lebendige Kräfte; und zwar muss auch $x+x'-\xi \geq 0$ sein; denn $x+x'-\xi$ ist die lebendige Kraft des 2. Moleküls nach dem Zusammenstosse; andererseits ist klar, dass alle positiven x' und ξ , für welche auch $x+x'-\xi$ positiv ausfällt, möglichen Zusammenstössen entsprechen; also innerhalb der Integrationsgrenzen liegen. Die 3 Ungleichungen

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



definiren uns also ebenfalls die Integrationsgrenzen des Integrales der Formel 3) unzweideutig. Es empfiehlt sich diese Methode der Grenzbestimmung dadurch, dass sie die Rechnung oft bedeutend abkürzt. Eine dritte Methode der Grenzenbestimmung ist die geometrische. Man trägt die Integrationsvariablen auf rechtwinkligen Coordinatenaxen auf und bestimmt die Fläche, über welche zu integrieren ist. Tragen wir in unserem Falle auf der Abscissenaxe OX' die Variable x' ,

Was ist nun diese Grösse $\int dn$? Wir haben x constant gelassen. Die lebendige Kraft eines Moleküls vor dem Stosse bleibt also zwischen den Grenzen x und $x+dx$ eingeschlossen. Bezüglich aller übrigen Variablen aber haben wir über alle möglichen Werthe derselben integrirt. Alle übrigen Variablen sind also keiner beschränkenden Bedingung mehr unterworfen. Es ist also $\int dn$ einfach die Zahl der Zusammenstösse, welche in der Volumeinheit während der Zeit τ so geschehen, dass vor denselben die lebendige Kraft eines Moleküls zwischen x und $x+dx$ liegt. Durch jeden dieser Zusammenstösse verliert ein Molekül diese lebendige Kraft, folglich wird durch jeden dieser Zusammenstösse die Zahl der Moleküle, deren lebendige Kraft zwischen x und $x+dx$ liegt, um eins vermindert³. Im Ganzen geschehen während der Zeit τ in der Volumeinheit $\int dn$ solcher Zusammenstösse. Im Ganzen wird also jene Zahl um $\int dn$ vermindert. Die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit, deren lebendige Kraft zur Zeit t zwischen x und $x+dx$ lag, ist aber, wie wir wissen, $f(x,t)dx$; während der Zeit τ wird sie in Folge der eben betrachteten Zusammenstösse um $\int dn$ vermindert, wir müssen also $\int dn$ von $f(x,t)dx$ abziehen. Wir haben bis jetzt blos die Zusammenstösse berücksichtigt, durch welche ein Molekül eine lebendige Kraft, die zwischen

auf der Ordinatenaxe $O\xi$ die Variable ξ auf, so erhalten wir die Fläche, über welche zu integriren ist, indem wir $OA=x$ machen, und die Gerade AB ins Unendliche und unter 45° gegen die Coordinatenaxen geneigt ziehen. Das unendliche Trapez $X'OAB$ ist dann die Fläche, über welche die Integration zu erstrecken ist. Die letztere Art, die Grenzen darzustellen, zeichnet sich namentlich durch ihre grosse Anschaulichkeit aus.

³ Ausgenommen sind hievon jene Zusammenstösse, bei denen auch nach dem Stosse die lebendige Kraft eines oder gar beider Moleküle zwischen x und $x+dx$ liegt. Man sieht jedoch leicht, dass die Zahl dieser Zusammenstösse, sowie auch derjenigen, vor denen die lebendige Kraft beider Moleküle zwischen x und $x+dx$ liegt, durch welche also gleichzeitig zwei Moleküle diese lebendige Kraft verlieren, unendlich klein höherer Ordnung ist, also vernachlässigt werden darf. Die ersteren Zusammenstösse, welche wir jetzt unberechtigter Weise subtrahiren, sind übrigens zudem auch in $\int dv$ enthalten, und werden daher ohnedies später wieder hinzuaddirt.

x und $x+dx$ liegt, verliert, durch welche also $f(x, t)dx$ vermindert wird. Wir müssen jetzt noch jene betrachten, durch welche ein Molekül eine solche lebendige Kraft gewinnt, durch welche also $f(x, t)dx$ vermehrt wird. Bezeichnen wir die Zahl dieser letzteren Zusammenstöße mit $\int dv$, so muss also $\int dv$ zu $f(x, t)dx$ addirt werden; in der Summe

$$f(x, t)dx - \int du + \int dv. \quad 4)$$

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

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

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

$$\begin{array}{ccc} & u & v \\ & \text{---} & \text{---} \\ \text{vor dem Stosse} & \dots u, u+du & v, v+dv \\ \text{nach „ „} & \dots x, x+dx & \end{array} \quad \text{B)}$$

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

$$u \text{ statt } v, \quad v \text{ statt } v', \quad x \text{ statt } \xi$$

ebenso

$$du \text{ statt } dx, \quad dv \text{ statt } dx', \quad dx \text{ statt } d\xi$$

C)

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

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

Hier wollen wir wieder x constant lassen; bezüglich u und v aber über alle möglichen Werthe dieser Grössen integriren. Das Resultat

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

ist die Zahl der Zusammenstösse in der Volumeinheit während der Zeit τ , nach denen die lebendige Kraft eines Moleküls zwischen x und $x+dx$ liegt (denn nach allen anderen Variablen wurde über alle möglichen Werthe integrirt), also die Zahl der Zusammenstösse, durch welche ein Molekül eine lebendige Kraft gewinnt, die zwischen x und $x+dx$ liegt; genau jene Zahl, welche wir schon früher mit $\int dv$ bezeichneten⁴. Thun wir dies wieder, so erhalten wir also:

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

⁴ Man könnte glauben, dass wir hier die Zusammenstösse vergessen haben, nach denen die lebendige Kraft des zweiten der stossenden

Es entsteht noch die Frage nach den Grenzen des Doppelintegrals⁵. Wenn $u > x$ ist, so kann v alle möglichen Werthe

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

⁵ Bestimmen wir die Grenzen nach der in der Anmerkung 2 angedeuteten Methode, so erhalten wir zur Grenzbestimmung die Ungleichungen

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

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

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

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

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

Es geht daher die Gleichung 6) über in

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

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

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

Nun können wir im Integrale die Variablen bezeichnen, wie wir wollen, wenn wir nur dieselbe Bezeichnungsveränderung auch in den Ungleichun-

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

$$\int dv = \tau dx \int_0^x \int_{x-u}^{\infty} f(u, t) f(v, t) \psi(u, v, x) du dv$$

$$+ \tau dx \int_x^{\infty} \int_0^{\infty} f(u, t) f(v, t) \psi(u, v, x) du dv. \quad 7)$$

Wir wollen jetzt statt v die neue Variable

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

eingeführen, so dass also $v = x + w - u$ ist. Da bei der Integration nach v sowohl u als auch x als constant zu betrachten sind, so folgt aus der Formel 8) $dw = dv$. Es ist also nach richtiger Grenzbestimmung der Integration bezüglich w

gen vornehmen. Verwechseln wir die Buchstaben p, q mit x', ξ , so erhalten wir also

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

Und die Grenzen sind bestimmt durch

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

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

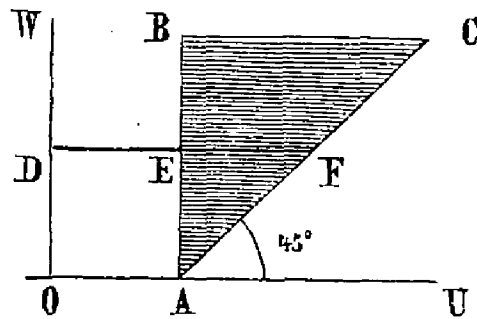
$$\int dv = \tau dx \int_0^x \int_0^\infty f(u, t) f(x+w-u, t) \psi(u, x+w-u, x) du dw$$

$$+ \tau dx \int_x^\infty \int_{u-x}^\infty f(u, t) f(x+w-u, t) \psi(u, x+w-u, x) du dv. \quad 9)$$

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

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

Bei dem zweiten ist die Bestimmung der neuen Integrationsgrenzen nicht ganz so einfach. Wir wollen dieselben durch geometrische Betrachtungen gewinnen. Wir tragen auf der Abscissenaxe OU die Werthe von u , auf der Ordinatenaxe OW die von w auf. x ist bei der Integration constant. Machen wir $OA=x$ und ziehen durch A die beiden unbegrenzten Geraden AB parallel OW , und AC unter 45° gegen die Coordinatenaxen geneigt. In dem zweiten Doppelintegrale der Formel 9) war nach u von x bis Unendlich, also vom Punkte A an bis ins Unendliche bezüglich w von $u-x$



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

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

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

$$\int dv = \tau dx \int_0^\infty \int_0^{x+w} f(u, t) f(x+w-u, t) \psi(u, x+w-u, x) dw du.$$

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

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

Bevor wir die beiden für $\int du$ und $\int dv$ gefundenen Werthe in die Gleichung 5) substituiren, wollen wir jene Gleichung noch etwas transformiren. Entwickeln wir ihre linke Seite nach dem Taylor'schen Lehrsätze, so ergibt sich

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

wobei A irgend eine endliche Grösse ist, und daraus

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

also nach Substitution der Werthe 3) und 11) für $\int du$ und $\int dv$

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

Da alles bis auf $A\tau$ endlich ist, kann dasselbe vernachlässigt werden. Ferner können die beiden Integrale in eins zusammengefasst werden, da ja Integrationsvariablen und Grenzen in beiden dieselben sind. Dadurch ergibt sich:

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

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

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

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

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

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

charakterisirt sind. Dann kann dn' wieder durch blosse Buchstabenvertauschung aus der früher mit dn bezeichneten Grösse gefunden werden. Und zwar zeigt die Vergleichung der Schemata D) und A), dass man

$$x' \text{ statt } x, \quad x \text{ statt } x', \quad x+x'-\xi-d\xi \text{ statt } \xi,$$

$$dx' \text{ statt } dx, \quad dx \text{ statt } dx'$$

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

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

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

	<i>a</i>	<i>b</i>
vor dem Stosse . .	$x', x'+dx'$	$x, x+dx$
nach " " . .		$\xi, \xi+d\xi$

charakterisiren. Und jetzt sieht man, dass es ganz dieselben Zusammenstösse, wie die durch das Schema A) charakterisirten sind. Denn, welches Molekül ich als das erste, welches als das zweite bezeichne (welches in die Rubrik *a*, welches in die Rubrik *b* eintrage), ist offenbar gleichgiltig. Da jene beiden Gattungen von Zusammenstössen gar nicht verschieden sind, so muss also auch ihre Anzahl gleich, folglich $dn = dn'$ sein. Setzen wir die beiden Werthe 2) und 15) wirklich gleich und streichen die beiden gemeinsamen Factoren, so ergibt sich

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

Hier kann das Differential $d\xi$ neben dem Endlichen weggelassen werden, da ja ψ unmöglich discontinuirlich sein kann, und wir erhalten somit die Gleichung 13). Schwieriger ist der Beweis der Gleichung 14). Der Beweis dieser Gleichung wurde

zuerst, freilich in étwas anderer Form, von Maxwell geliefert; dieselbe wurde dann von mir bedeutend verallgemeinert, wobei sie sich als specieller Fall des Jacobi'schen Princips des letzten Multiplicators erwies; ich glaube, mich daher mit dem Beweise dieser Gleichung hier nicht aufhalten zu sollen, dieselbe vielmehr als etwas bekanntes voraussetzen zu können. Ich bemerke nur noch, dass bei ihrem Beweise vorausgesetzt wird, dass die zwischen zwei materiellen Punkten wirksame Kraft Function ihrer Entfernung ist, nach der Richtung ihrer Verbindungslinie wirkt, und Wirkung und Gegenwirkung gleich sind. Diese Voraussetzungen sind also zur Giltigkeit der folgenden Rechnungen nothwendig. Mit Rücksicht auf die Gleichung 14) kann aus der eckigen Klammer der Gleichung 12) auch ψ als gemeinsamer Factor herausgehoben werden, und es ergibt sich:

$$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = \int_0^\infty \int_0^{x+x'} \left[\frac{f(\xi, t)}{\sqrt{\xi}} \frac{f(x+x'-\xi, t)}{\sqrt{x+x'-\xi}} - \frac{f(x, t)}{\sqrt{x}} \frac{f(x', t)}{\sqrt{x'}} \right] \times \quad 16)$$

$$\times \sqrt{xx'} \psi(x, x', \xi) dx' d\xi.$$

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

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

wobei C und h Constanten sind, so dass also

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

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

wird, so verschwindet der Ausdruck in der eckigen Klammer der Gleichung 16); es wird also $\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = 0$. Dies ist nichts anderes, als der Beweis Maxwell's übertragen in unsere

gegenwärtige Bezeichnungsweise. Ist die Zustandsvertheilung zu irgend einer Zeit durch die Formel 16 a) bestimmt, so ist $\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = 0$, d. h. dieselbe verändert sich im Verlaufe der Zeit nicht weiter. Dies und nichts anderes ist von Maxwell bewiesen worden. Wir wollen aber jetzt das Problem viel allgemeiner auffassen. Wir wollen annehmen, die Vertheilung der lebendigen Kraft sei zu Anfang der Zeit eine ganz beliebige gewesen, und wollen uns fragen, wie verändert sich dieselbe im Verlaufe der Zeit. Ihre Veränderung ist bestimmt durch die partielle Differentialgleichung 16). Es kann diese partielle Differentialgleichung, wie wir später sehen werden, in ein System gewöhnlicher Differentialgleichung verwandelt werden, wenn man an die Stelle des Doppelintegrals eine Summe sehr vieler Glieder setzt. Es ist ja ein solches Doppelintegrale bekanntlich nichts anderes, als eine abgekürzte Bezeichnung für eine Summe unendlich vieler Glieder. An dem Systeme gewöhnlicher Differentialgleichungen werden dann alle Rechnungsoperationen viel anschaulicher. Ich will jedoch absichtlich diese Vertauschung der Summation mit einer Integration vorerst nicht vornehmen, damit es nicht scheine, als sei dieselbe zum Beweise unserer Sätze nothwendig. Dieser Beweis kann geführt werden ganz ohne dass man die Symbolik der Integralrechnung verlässt. Nur zur Veranschaulichung derselben werden wir zum Schlusse die Summenformeln benützen. Wir wollen zunächst den Beweis eines Satzes liefern, welcher die Grundlage unserer ganzen gegenwärtigen Untersuchung bildet, des Satzes nämlich, dass die Grösse

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

niemals zunehmen kann, wenn die in dem bestimmten Integrale vorkommende Function $f(x, t)$ der partiellen Differentialgleichung 16) genügt. Auf der rechten Seite der Formel 17) ist bezüglich x von Null bis Unendlich zu integriren. Es fällt also x aus der Grösse E ganz heraus. E ist nur eine Function von t . Da t in den Grenzen des Integrals nicht vorkommt, so erhalten

wir den Differentialquotienten $\frac{dE}{dt}$, indem wir die Grösse unter dem Integralzeichen partiell nach t differentiiren, x dabei constant lassend. Diese Differentiation, welche ungemein leicht auszuführen ist, liefert

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

Wir nehmen an, dass $f(x, t)$ die Gleichung 16) befriedigt. Substituiren wir aus dieser Gleichung den Werth für $\frac{\partial f(x, t)}{\partial t}$, so ergibt sich

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

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

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

Die wahre Bedeutung der Transformationen, welche wir jetzt mit diesem Ausdrucke vornehmen werden, wird freilich erst in ein helles Licht treten, wenn wir die Integrale durch Summenformeln ersetzen werden. Es wird sich da zeigen, dass alle folgenden Transformationen des Integrals wie natürlich nichts anderes als Veränderungen der Summationsordnung sind; es wird dann auch klar werden, warum gerade diese Änderungen der Summationsordnung nothwendig sind. Jetzt aber will ich hierauf nicht näher eingehen, sondern so rasch als möglich zum Beweise des Satzes zu gelangen suchen, dass in der

That E nicht zunehmen kann. Wir können in der Formel 18) zuerst nach x' und dann nach x integrieren⁶; dadurch erhalten wir:

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

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

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

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

⁶ Dass die Vertauschung der Integrationsordnung unbedingt gestattet ist, folgt schon daraus, dass wir die Gleichungen 20), 22) und 23) genau in derselben Weise wie die Gleichung 18) direct hätten ableiten können; wir schlugen den Weg der Transformation bloß ein, um die Schlüsse, durch welche wir die Gleichung 18) erhielten, nicht viermal wiederholen zu müssen. Auch dadurch, dass die früher angewandte Differentiation unter dem Integralzeichen unerlaubt wird, indem der Integrand discontinuirlich wird, erleidet der im Texte geführte Beweis keine Störung; wie man nachweisen kann, indem man aus dem gesammten Raume, über den in den Formeln 18), 20), 22) und 23) die Integrationen zu erstrecken sind, gleichzeitig um alle Stellen, für welche eine der Grössen s , s' , σ oder σ' Null oder unendlich wird, sehr dünne flächenartig ausgedehnte Streifen ausschliesst. Von der Gesammtheit der auf diese Art aus $4 \frac{dE}{dt}$ ausgeschlossenen Glieder lässt sich dann mittelst der ergänzten Taylor'schen Reihe beweisen, dass ihre Summe nicht positiv sein kann, wenn keine dieser Grössen unendlich nahe unendlich viele Discontinuitätsstellen hat.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

zu transformiren. Dasselbe braucht dann nur noch mit dx multiplicirt und nach x von Null bis Unendlich integrirt zu werden, um $\frac{dE}{dt}$ zu erhalten. In einem solchen Doppelintegrale haben wir bereits früher die Integrationsordnung umgekehrt. Durch ganz dieselben Betrachtungen, wie damals, ergibt sich, dass es in eine Summe zweier Integrale zerfällt, nämlich:

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

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

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

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

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

Hier müssen wir jetzt die Integrationsordnung so verändern, dass zuerst nach x , dann nach ξ' , zuletzt nach ξ integriert wird⁷. Da ist es behufs der Grenzenbestimmung wohl am

⁷ Alle im Text geführten etwas weitläufigen Grenzenbestimmungen vereinfachen sich ausserordentlich, wenn man die Grenzen nach der bereits in der Anmerkung 2 gegebenen Weise definiert. Dann sieht die Formel 18) so aus:

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

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

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

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

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

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

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

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

Dann wird die Functionaldeterminante gleich eins, und es ist klar, dass sie mit positiven Zeichen zu nehmen ist, wenn wir immer von den kleineren zu den grösseren Werthen der Variabeln integrieren, also die Differentiale positiv betrachten. Es ist also

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

und die Gleichung 18 a) geht über in

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

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

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

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

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

und für die Ungleichungen, die die Grenzen bestimmen

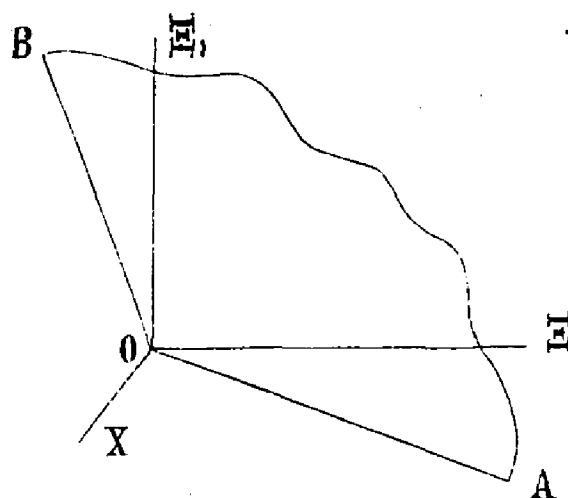
$$x \geq 0, \quad x' \geq 0, \quad \xi \geq 0, \quad x+x'-\xi \geq 0. \tag{20 b)}$$

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

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

Die Ungleichungen 20 b) sind identisch mit den Ungleichungen 18 a). Vereinigen wir daher die beiden Formeln 20 a) und 20 b) in eine ein-

Raum zu Hilfe nehmen. Ziehen wir uns drei rechtwinklige Coordinatenachsen OX , $O\xi$, $O\xi'$ im Raume, und tragen auf denselben die Werthe von x , ξ , ξ' auf. Ferner ziehen wir in der Ebene $XO\xi$ die Gerade OA , welche mit OX und $O\xi$ Winkel von 45° macht und ebenso in der Ebene $\xi O\xi'$ die Gerade OB . Betrachten wir jetzt das erste in der Formel 21) erscheinende dreifache Integrale. In demselben ist bezüglich ξ' von $x-\xi$ bis ∞ , also von einem Punkte der Ebene AOB bis ins Unendliche hinauf zu integrieren; bezüglich ξ ist von Null bis x , also von Null bis zu einem Punkte der



zige, indem wir uns wieder zuerst nach ξ , dann nach x' , zuletzt nach x integriert denken und die Integrationsgrenzen jedesmal den Integralzeichen beisetzen, so erhalten wir die gewünschte Formel 20) des Textes.

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

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

Die Determinante ist wieder eins, daher

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

Ferner ist

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

Die Gleichung 18 a) lautet also nach Einführung dieser Variabeln

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

und die Ungleichungen 18 b) lauten

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

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

Geraden OA zu integrieren. Der Integrationsraum des ersten Integrals ist also der ganze Theil des Raumes, welcher vertical über AOB steht (wofern man sich die Axe $O\xi'$ vertical denkt). Ebenso findet man, dass der Integrationsraum des zweiten Integrals der Formel 21) jener Theil des Raumes ist, der vertical über dem Dreiecke $AO\xi$ steht. (Jenes Dreieck von O gegen A und gegen ξ zu ins Unendliche erstreckt gedacht.) Beide Integrale zusammen repräsentiren uns also eine Integration, die über die körperliche Ecke zu erstrecken ist, die von den vier Figuren AOB , $AO\xi$, $BO\xi'$ und $\xi O\xi'$ begrenzt wird. Und nun ist es leicht, die Grenzen zu bestimmen, wenn zuerst nach x

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

$$\times \sqrt{\xi(x+x'-\xi)} \psi(\xi, x+x'-\xi, x) dx dx' d\xi$$

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

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

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

Dieser Ausdruck ist nämlich blos um $\int_0^{\infty} f(x, t) dx$, also um die Gesamtzahl der Moleküle in der Volumeinheit grösser, als der im Texte für E gegebene. Und da diese Gesamtzahl constant ist, so unterscheidet er sich nur durch eine Constante davon, kann also wie der im Texte gegebene nicht zunehmen. Eine andere Transformationsmethode der Integrale besteht darin, dass man der Function $\psi(x, x', \xi)$ den Werth Null beilegt, so oft $x+x'-\xi < 0$ ist, und dann alle Integrationen von Null bis Unendlich erstreckt.

integriert wird. Bei constantem ξ und ξ' bleiben wir in jener körperlichen Ecke, wenn x von Null bis $\xi+\xi'$ wächst. Null und $\xi+\xi'$ sind also die Integrationsgrenzen für x . Bezüglich ξ und ξ' aber geht die Integration von Null bis Unendlich. Bei dieser neuen Anordnung der Integrationsordnung vereinigen sich also wieder beide Integrale in eines und man hat

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

In diesem bestimmten Integrale ist es wieder gleichgiltig, mit welchen Buchstaben wir die Variablen, nach denen zu integrieren ist, bezeichnen. Wir können daher die beiden Variablen ξ und ξ' auch mit den lateinischen Buchstaben x und x' bezeichnen, die Variable x aber mit dem Buchstaben ξ . Thun wir dies und setzen noch vor das ganze Integral das negative Zeichen, während wir gleichzeitig die Zeichen in der eckigen Klammer umkehren, so ergibt sich

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Wir erhalten auch $\frac{dE}{dt}$, wenn wir alle die vier Ausdrücke addiren und die Summe durch 4 dividiren. Da rechts lauter bestimmte Integrale mit denselben Integrationsvariablen und denselben Grenzen stehen, so können wir die Integralzeichen vor die Summen schreiben und brauchen blos die Grössen unter den Integralzeichen zu addiren. Heben wir da noch den gemeinsamen Factor heraus, so erhalten wir

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

oder nach Zusammenziehen der Summe der Logarithmen in den Logarithmus eines Productes

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

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

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

ist, so muss für einige entweder $ss' > \sigma\sigma'$ oder $ss' < \sigma\sigma'$ sein. Im ersten Falle ist $\log \left(\frac{ss'}{\sigma\sigma'} \right)$ positiv, $\sigma\sigma' - ss'$ aber negativ, im zweiten umgekehrt; in beiden Fällen ist daher das Product $\log \left(\frac{ss'}{\sigma\sigma'} \right) \cdot (\sigma\sigma' - ss')$ negativ. Nun ist aber die Grösse r wesentlich positiv, da ψ immer positiv ist, und auch die Quadratwurzeln mit positivem Zeichen zu nehmen sind. Es ist also die Grösse unter dem Integralzeichen, folglich auch das ganze Integrale nothwendig negativ. Es muss also E nothwendig abnehmen. Nur wenn allgemein die Gleichung 25) gilt, kann E constant bleiben. Da nun, wie wir später sehen werden, E auch nicht negativ unendlich werden kann, so muss es sich mit wachsender Zeit immer mehr einem Minimum nähern, für welches $\frac{dE}{dt} = 0$ wird, daher die Gleichung 25) besteht. Diese Gleichung lautet, wenn wir für s , s' , σ und σ' wieder ihre Werthe substituiren:

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

Damit diese Gleichung für alle Werthe der Variablen x , x' und ξ bestehe, muss, wie sich leicht zeigen lässt,

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

sein. Es ist somit streng bewiesen, dass, wie immer die Vertheilung der lebendigen Kraft zu Anfang der Zeit gewesen sein mag, sie sich nach Verlauf einer sehr langen Zeit immer nothwendig der von Maxwell gefundenen nähern muss. Das bis-

her Vorgenommene ist nun allerdings nichts weiter als ein mathematischer Kunstgriff, um einen Satz strenge zu beweisen, dessen exacter Beweis bisher nicht gelungen ist. Es gewinnt aber sehr an Bedeutung durch seine Anwendbarkeit auf die Theorie mehratomiger Gasmoleküle. Dort lässt sich wieder von einer gewissen Grösse E beweisen, dass dieselben in Folge der Molecularbewegung nur abnehmen oder im Grenzfalle constant bleiben kann. Es lässt sich also der Beweis liefern, dass bei der Atombewegung von Systemen beliebig vieler materieller Punkte immer eine gewisse Grösse existirt, welche in Folge jener Atombewegung nicht zunehmen kann, und diese Grösse stimmt bis auf einen constanten Factor genau mit der von mir in der Abhandlung „Analyt. Beweis der 2. Haupts. etc.“, Sitzungsber. d. Wiener Akad. Bd. 63, für das bekannte Integrale $\int \frac{dQ}{T}$ gefundenen Grösse überein. Es ist also hiemit ein analytischer Beweis des zweiten Hauptsatzes auf einem ganz anderen Wege angebahnt, als derselbe bisher versucht wurde. Bisher suchte man nämlich immer zu beweisen, dass $\int \frac{dQ}{T} = 0$ ist für den umkehrbaren Kreisprocess, womit noch immer nicht analytisch bewiesen ist, dass es für den nicht umkehrbaren Kreisprocess, der doch allein in der Natur vorkommt, immer negativ ist, während der umkehrbare Kreisprocess bloss ein Ideal ist, dem man sich mehr oder weniger nähern, es aber nicht vollkommen erreichen kann. Hier dagegen gelangen wir direct zum Satze, dass $\int \frac{dQ}{T}$ im Allgemeinen negativ und nur für den Grenzfall gleich Null ist, der natürlich der umkehrbare Kreisprocess ist (weil für ihn nicht, wenn man ihn in dem einen und andern Sinne durchläuft, $\int \frac{dQ}{T}$ immer negativ sein kann).

II. Ersetzung der Integrale durch Summen.

Ich will mich hier nicht länger mit Betrachtung der Beziehung der Grösse E zum Integrale $\int \frac{dQ}{T}$ aufhalten, sondern jetzt

zeigen, wie alles bisher Vorgetragene viel klarer und anschaulicher wird, wenn wir die partielle Differentialgleichung 16) in ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen verwandeln. Es geschieht dies, indem wir das in jener partiellen Differentialgleichung erscheinende Doppelintegrale durch eine Summe ersetzen nach der bekannten Formel

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

für $\lim \varepsilon = 0$, $\lim p\varepsilon = \infty$.

Wir wollen beide Integrale der Formel 16) durch eine derartige Summe ersetzen, und zuerst ε und p endlich annehmen. Dann verwandelt sich die Gleichung 16) in eine Differentialgleichung mit folgenden Unbekannten: $f(\varepsilon, t)$, $f(2\varepsilon, t)$, \dots , $f(p\varepsilon, t)$. Jede dieser Unbekannten ist nur mehr Function der Zeit. Die Zahl der Unbekannten ist p . Allein die Gleichung 16) muss für jedes x gelten. Setzen wir darin der Reihe nach

$$x = \varepsilon, \quad x = 2\varepsilon, \quad \dots \quad x = p\varepsilon,$$

so erhalten wir im Ganzen p Differentialgleichungen zwischen unsern p Unbekannten; und da die Unbekannten nur Functionen der Zeit sind, so sind die Differentialgleichungen keine partiellen. Dieses System von p gewöhnlichen Differentialgleichungen zwischen p Unbekannten lösen wir zuerst auf und untersuchen dann, welcher Grenze sich die Lösung nähert, wenn ε unendlich klein, $p\varepsilon$ unendlich gross wird. Jene Grenze ist dann die Lösung der partiellen Differentialgleichung. Die Substitution der Summenformel in die partielle Differentialgleichung hat gar keine Schwierigkeit. Dieselbe verwandelt sich dann in das Gleichungssystem 34) auf Seite 39. Auf dieser Seite werden wir dann auch die übrigen jetzt nur skizzirten Rechnungsoperationen ausführen. Zuvor will ich aber noch zeigen, wie man unser Problem modificiren muss, um direct statt auf die partielle Differentialgleichung auf jenes System von p gewöhnlichen Differentialgleichungen zu kommen. Die Methode, deren wir uns hiebei bedienen werden, ist keineswegs neu. Die Integrale sind bekanntlich nichts anderes, als symbolische

Bezeichnungen für Summen unendlich vieler, unendlich kleiner Glieder. Die symbolische Bezeichnung der Integralrechnung zeichnet sich nur durch eine solche Kürze aus, dass es in den meisten Fällen nur zu unnützen Weitschweifigkeiten führen würde, wenn man die Integrale erst als Summen von p Gliedern hinschriebe und dann p immer grösser werden liesse. Trotzdem aber gibt es Fälle, in denen die letztere Methode wegen der Allgemeinheit, die sie erzielt, namentlich aber wegen der grösseren Anschaulichkeit, in der sie die verschiedenen Lösungen eines Problems erscheinen lässt, nicht ganz zu verschmähen ist. Ich erinnere da an die elegante Auflösung des Problems der Saitenschwingungen durch Lagrange in den *Miscellanea taurinensia*, wo derselbe zuerst die Schwingungen eines Systems von n mit einander verbundenen Kugeln behandelt, und dann zu den Saitenschwingungen gelangt, indem er n immer grösser, die Masse jeder Kugel immer kleiner werden lässt. In ähnlicher Weise wurde auch das Problem der Diffusion und Wärmeleitung (durch Stefan, Sitzungsber. d. Wiener Akad. Bd. 47 u. Bez.) gelöst. Noch eine hübsche Anwendung dieser Methode auf die Differentialgleichung $\frac{d^2w}{dr ds} = a \left(\frac{dw}{dz} + \frac{dw}{ds} \right)$ deutet Riemann in den Ber. d. Götting. Ges. d. Wiss. Bd. 8 an. Diese Methode scheint mir nun auch in unserem Falle, wenn man sich einmal an einige Abstractionen gewöhnt hat, die Deutlichkeit sehr zu fördern. Wir wollen an die Stelle der continuirlichen Variablen x eine Reihe discreter Werthe $\varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon, \dots, p\varepsilon$ setzen. Wir müssen daher annehmen, dass unsere Moleküle nicht im Stande sind, eine continuirliche Reihe lebendiger Kräfte anzunehmen, sondern bloss solche, welche Vielfache einer gewissen Grösse ε sind. Im Übrigen wollen wir ganz dasselbe Problem wie früher behandeln. In einem Raume R haben wir sehr viele Gasmoleküle. Aber jedes derselben soll nur fähig sein, folgende lebendige Kräfte anzunehmen:

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

Kein Molekül soll eine dazwischen liegende noch grössere lebendige Kraft annehmen. Wenn zwei Moleküle zusammenstossen, so sollen sie ihre lebendige Kraft in gar mannigfaltiger

Weise verändern. Aber immer soll nach dem Stosse die lebendige Kraft jedes Moleküls wieder ein Vielfaches von ε sein. Ich brauche wohl nicht zu bemerken, dass wir es da für den Augenblick nicht mit einem reellen physikalischen Probleme zu thun haben. Es dürfte schwer sein, eine Vorrichtung zu ersinnen, welche den Zusammenstoss zweier Körper so regulirt, dass nach demselben die lebendige Kraft eines jeden immer ein Vielfaches von ε ist. Darum handelt es sich hier auch gar nicht. Jedenfalls steht es uns frei, die mathematischen Consequenzen dieser Annahme zu prüfen, welche nichts weiter als ein Hilfsmittel sein soll, um uns die Berechnung des physikalischen Vorganges zu erleichtern. Denn zum Schlusse werden wir ja ε unendlich klein, $p\varepsilon$ unendlich gross setzen, wodurch sofort die unter 26) gegebene Reihe lebendiger Kräfte in eine continuirliche, unsere mathematische Fiction also in das früher behandelte physikalische Problem übergeht. Wir nehmen nun an, zur Zeit t befinden sich w_1 Moleküle mit der leb. Kraft ε , w_2 Moleküle mit der leb. Kraft $2\varepsilon \dots w_p$ mit der leb. Kraft $p\varepsilon$ in der Volumeinheit. Wir nehmen wieder an, schon zur Zeit t sei die Vertheilung der lebendigen Kraft eine gleichförmige gewesen (die mit w bezeichneten Grössen seien also unabhängig davon, wo wir den Raum vom Volumen eins construiren) und für die Geschwindigkeitsrichtung sei jede Richtung im Raume gleich wahrscheinlich gewesen. Im Verlaufe der Zeit werden aus der Volumeinheit Moleküle von einer gewissen lebendigen Kraft, z. B. $k\varepsilon$ austreten; allein da die Vertheilung der lebendigen Kraft eine gleichförmige ist, so werden durchschnittlich eben so viele wieder aus der Umgebung eintreten. Und da es sich hier nur um Durchschnittswerthe handelt, so werden sich die mit w bezeichneten Anzahlen also nur durch die Zusammenstösse verändern. Wollen wir daher die Differentialgleichungen für die Veränderungen der w aufstellen, so müssen wir die Zusammenstösse einer nähern Betrachtung unterziehen. Bezeichnen wir mit $N_{z\lambda}^{kl}$ die Zahl der Zusammenstösse, welche in der Volumeinheit während der sehr kleinen Zeit τ so geschehen, dass vor denselben die lebendige Kraft des ersten der stossenden Moleküle $k\varepsilon$, die des zweiten $l\varepsilon$, nach dem Stosse aber die des ersten $z\varepsilon$, des zweiten $\lambda\varepsilon$ ist. Die vier Grössen k, l, z, λ sind ganze positive

Zahlen $\leq p$; denn Zusammenstösse, bei denen die Grössen k, l, z, λ andere Werthe hätten, finden, wie wir wissen, nicht statt. Ausserdem besteht zwischen denselben die Gleichung

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

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

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

Jetzt ist die Zahl der Zusammenstösse ganz analog wie früher (in Formel 2) bestimmt. Die Grösse A tritt an die Stelle der früher mit ψ bezeichneten. Wollen wir die Analogie vollständig machen, so müssen wir der Grösse A auch noch dieselben Eigenschaften beilegen, welche die Grösse ψ hatte. ψ erfüllte die Gleichung

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

In unserem Falle sind die lebendigen Kräfte vor dem Stosse $k\varepsilon$, $l\varepsilon$, die nach demselben $z\varepsilon$, $\lambda\varepsilon$; in unserem Falle ist also

$$x = k\varepsilon, \quad x' = l\varepsilon, \quad \xi = z\varepsilon, \quad x + x' - \xi = \lambda\varepsilon.$$

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

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

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

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

und die Gleichung 28) verwandelt sich in

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

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

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

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

$$+ N_{13}^{22} + N_{14}^{23} + N_{14}^{32} + N_{15}^{24} + \dots$$

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

Glieder bequemlichkeitshalber nicht fortgehoben.) Dabei ist noch zu beachten, dass die vier Indices der N die Gleichung 27) erfüllen müssen, und dass zwei N , welche durch gleichzeitige Verwechslung der obern und untern Indices auseinander hervorgehen (z. B. N_{23}^{14} und N_{32}^{41}) ganz identischen Zusammenstößen entsprechen, daher nur einmal addirt (respective subtrahirt) werden dürfen. Entwickeln wir w'_1 nach dem Taylor'schen

Lehrsätze, so ergibt sich $w'_1 = w_1 + \tau \frac{dw_1}{dt}$. Substituiren wir dies,

sowie die durch die Gleichung 32) gegebenen Werthe der N in die Gleichung 33), so ergibt sich, nachdem mit τ wegdividirt wurde

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

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

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

Ebenso findet man

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

Es bedarf höchstens noch einer Erläuterung, warum das Glied $B_{22}^{13} \frac{w_1 w_3}{\sqrt{1} \sqrt{3}}$ im Ausdrucke für $\frac{dw_2}{dt}$ den Factor 2 hat. Dieses Glied rührt von jenen Zusammenstößen her, für welche vor dem Stosse ein Molekül die lebendige Kraft ε , das andere 3ε , nach dem Stosse beide die lebendige Kraft 2ε haben; durch jeden dieser Stöße wird die Zahl der Moleküle mit der lebendigen Kraft 2ε nicht um eins, sondern um zwei vermehrt, weil ja durch jeden dieser Stöße gleichzeitig zwei Moleküle die lebendige Kraft 2ε gewinnen. Daher müssen alle diese Stöße doppelt gezählt werden. Ebenso zählen im Ausdrucke für $\frac{dw_3}{dt}$ die Glieder $B_{33}^{15} \frac{w_1 w_5}{\sqrt{5}}$ und $B_{33}^{24} \frac{w_2 w_4}{\sqrt{2} \sqrt{4}}$ u. s. w. doppelt. Es wäre leicht, das Gleichungssystem 34) durch Summenformeln darzustellen; ich glaube aber, dass dadurch für die Deutlichkeit nichts Wesentliches gewonnen würde; das Bildungsgesetz ist ja nach dem Auseinandergesetzten klar. Man sieht auch, dass dies genau das Gleichungssystem ist, in welches die eine partielle Differentialgleichung 18) übergeht, wenn man sie nach der früher auseinandergesetzten Lagrange'schen Methode durch ein System von p gewöhnlichen Differentialgleichungen ersetzt und $f(k\varepsilon, t)$ mit w_k bezeichnet. Um die Gleichungen 34) etwas zu vereinfachen, setzen wir

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

Dieselben verwandeln sich dann in

$$\begin{aligned} \frac{du_1}{dt} &= B_{22}^{13}(u_2^2 - u_1 u_3) + (B_{23}^{14} + B_{32}^{14})(u_2 u_3 - u_1 u_4) + \dots \\ \sqrt{2} \frac{du_2}{dt} &= 2B_{22}^{13}(u_1 u_3 - u_2^2) + (B_{23}^{14} + B_{32}^{14})(u_1 u_4 - u_2 u_3) + \dots \end{aligned} \quad 35)$$

$$\sqrt{p} \frac{du_p}{dt} = (B_{2, p-1}^{1, p} + B_{p-1, 2}^{1, p})(u_2 u_{p-1} - u_1 u_p) + \dots$$

Aus diesen Gleichungen lässt sich wieder beweisen, dass

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

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

$$\begin{aligned} \frac{du_1}{dt} &= B_{22}^{13}(u_2^2 - u_1 u_3) \\ \sqrt{2} \frac{du_2}{dt} &= 2B_{22}^{13}(u_1 u_3 - u_2^2) \\ \sqrt{3} \frac{du_3}{dt} &= B_{22}^{13}(u_2^2 - u_1 u_3) \end{aligned} \quad 36)$$

und der Ausdruck für E geht über in

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

Die Differentiation liefert

$$\frac{dE}{dt} = (\log u_1 + 1) \frac{du_1}{dt} + (\log u_2 + 1) \frac{du_2}{dt} + (\log u_3 + 1) \frac{du_3}{dt}$$

oder nach veränderter Anordnung der Glieder

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= \log u_1 \frac{du_1}{dt} + \sqrt{2} \log u_2 \frac{du_2}{dt} + \sqrt{3} \log u_3 \frac{du_3}{dt} \\ &+ \frac{du_1}{dt} + \sqrt{2} \frac{du_2}{dt} + \sqrt{3} \frac{du_3}{dt}. \end{aligned}$$

Die Summe der letzten drei Glieder verschwindet gemäss den Gleichungen 36) und man erhält somit $\frac{dE}{dt}$, indem man die erste dieser Gleichungen mit $\log u_1$, die zweite mit $\log u_2$, die dritte mit $\log u_3$ multiplicirt und alle drei addirt. Führt man dies wirklich aus, so erhält man

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

oder

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

Von den beiden Factoren, welche auf der rechten Seite dieser Gleichung mit B_{22}^{13} multiplicirt sind, ist für $u_2^2 > u_1 u_3$ der erste positiv, der zweite negativ, für $u_2^2 < u_1 u_3$ aber der erste negativ und der zweite positiv; ihr Product ist daher immer negativ, und da B_{22}^{13} wesentlich positiv ist, so ist $\frac{dE}{dt}$ immer negativ oder gleich Null; letzteres für $u_2^2 = u_1 u_3$. Nun lässt sich aber leicht beweisen, dass E nicht negativ unendlich werden kann. Selbstverständlich kann keine der drei Grössen u_1 , u_2 und u_3 negativ oder imaginär werden. Für positive u aber kann $u \log u$ bekanntlich keinen grösseren negativen Werth als $-\frac{1}{e}$, die Grösse E also keinen grösseren negativen Werth als

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

annehmen, wobei e die Basis der natürlichen Logarithmen ist.

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

$$\frac{du_1}{dt} = B_{22}^{13}(u_2^2 - u_1 u_3) + (B_{23}^{14} + B_{32}^{14})(u_2 u_3 - u_1 u_4) \quad (37)$$

$$\sqrt{2} \frac{du_2}{dt} = 2B_{22}^{13}(u_1 u_3 - u_2^2) + (B_{23}^{14} + B_{32}^{14})(u_1 u_4 - u_2 u_3) + B_{33}^{24}(u_3^2 - u_2 u_4)$$

$$\sqrt{3} \frac{du_3}{dt} = B_{22}^{13}(u_2^2 - u_1 u_3) + (B_{23}^{14} + B_{32}^{14})(u_1 u_4 - u_2 u_3) + 2B_{33}^{24}(u_2 u_4 - u_3^2)$$

$$\sqrt{4} \frac{du_4}{dt} = (B_{23}^{14} + B_{32}^{14})(u_2 u_3 - u_1 u_4) + B_{33}^{24}(u_3^2 - u_2 u_4).$$

Für E aber findet man

$$E = u_1 \log u_1 + \sqrt{2} u_2 \log u_2 + \sqrt{3} u_3 \log u_3 + \sqrt{4} u_4 \log u_4$$

$$\frac{dE}{dt} = \log u_1 \frac{du_1}{dt} + \sqrt{2} \log u_2 \frac{du_2}{dt} + \sqrt{3} \log u_3 \frac{du_3}{dt} + \sqrt{4} \log u_4 \frac{du_4}{dt}.$$

Substituirt man hier für $\frac{du_1}{dt}$, $\frac{du_2}{dt}$, $\frac{du_3}{dt}$, $\frac{du_4}{dt}$ ihre Werthe aus den Gleichungen 37), so ergibt sich nach passender Anordnung der Glieder

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

Ich bemerke, dass die Veränderung der Anordnung der Summanden, welche hier erforderlich war, nichts anderes ist, als unsere frühere weitläufige Transformation des bestimmten Integrals. Aus dem obigen Ausdrücke sieht man sofort, dass $\frac{dE}{dt}$ wieder nothwendig negativ ist, wenn nicht gleichzeitig

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

ist, wofür man auch setzen kann

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

Ebenso findet man für den allgemeinen Fall, dass $\frac{dE}{dt}$ nothwendig negativ ist, daher E nothwendig abnimmt, wenn nicht

$$u_3 = \frac{u_2^2}{u_1}, \quad u_4 = \frac{u_2^3}{u_1^2}, \dots \quad (38)$$

ist. Da nun E wieder keinen grösseren negativen Werth als

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

annehmen kann, so muss es sich nothwendig einem Minimum immer mehr und mehr nähern, für welches die Gleichungen 38) bestehen werden. Es nähert sich daher die Zustandvertheilung immer mehr der durch die Gleichungen 38) bestimmten. Es ist noch zu beweisen, dass die Gleichungen 38) die Zustandsvertheilung eindeutig bestimmen. Addiren wir alle Gleichungen 35), so ergibt sich

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

daher

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

In ähnlicher Weise findet man

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

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

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

die Gesamtzahl der Moleküle in der Volumeinheit, b aber ist ihre gesammte lebendige Kraft. Die Gleichungen 40) und 41) besagen uns also, dass jene beiden Grössen constant sind. Seien uns die beiden Grössen a und b , also die Gesamtzahl der Moleküle in der Volumeinheit und ihre gesammte lebendige Kraft

gegeben. Dann wollen wir den Quotienten $\frac{u_2}{u_1} = \gamma$ setzen. Die Gleichungen 38) gehen dann über in

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

Substituirt man diese Werthe in die Gleichungen 40) und 41), so findet man daraus mit Leichtigkeit

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

Da alle u nothwendig positiv sind, so sieht man unmittelbar, dass $\frac{b}{\varepsilon} - a$ positiv, $\frac{b}{\varepsilon} - pa$ aber negativ sein muss. Es muss daher b zwischen εa und εpa liegen. In der Gleichung 42) ist daher der Coëfficient von γ^{p-1} positiv, das von γ freie Glied aber negativ. Ihr Gleichungspolynom ist also für $\gamma = \infty$ positiv, für $\gamma = 0$ negativ; sie liefert also eine positive Wurzel für γ und sie liefert nur eine, weil die Reihe der Coëfficienten nur einen Zeichenwechsel hat. Negative oder imaginäre Werthe für γ haben natürlich keinen Sinn. Aus γ aber lassen sich alle u , mithin auch die w eindeutig bestimmen. Wie immer also die Zustandsvertheilung zu Anfang der Zeit gewesen sein mag, es gibt eine, und nur eine, der sie sich mit wachsender Zeit immer mehr nähert. Dieselbe hängt bloß ab von den Constanten a und b , also der Gesamtzahl und der gesammten lebendigen Kraft der Moleküle (Dichte und Temperatur des Gases). Dieser Satz wurde zunächst nur für den Fall bewiesen, dass die Zustandsvertheilung schon zu Anfang der Zeit eine gleichförmige war. Er muss also auch gelten, wenn dies nicht der Fall war, wenn die Moleküle nur so vertheilt waren, dass sie sich mit wachsender Zeit immer mehr mischen, dass also die Zustandsvertheilung nach Verlauf einer sehr langen Zeit eine gleichförmige wird, und dies wird immer der Fall sein, mit Ausnahme ganz specieller Fälle, z. B. wenn die Moleküle anfangs in einer gera-

den Linie angeordnet gewesen wären, und auch von den Wänden in diese Gerade zurückreflectirt würden. Da wir dies für beliebige p und ε bewiesen haben, so können wir sofort zu dem Falle übergehen, wo $\frac{1}{p}$ und ε unendlich klein sind^s. Wir haben zunächst:

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

^s Für sehr grosse p wird den Ausdruck 39) sehr gross von der Ordnung $p^{3/2}$. In diesem Falle ist es also nothwendig, einen kleineren negativen Werth aufzusuchen, den E niemals überschreiten kann. Die hier mit E bezeichnete Grösse unterscheidet sich durch eine Constante von der früher so bezeichneten. Wollen wir die in der Anmerkung 7, Gleichung 17 a) mit E_1 bezeichnete Grösse erhalten, die wieder nur durch eine Constante von den übrigen mit diesen Buchstaben bezeichneten Grössen verschieden ist, so müssen wir zu unserem gegenwärtigen E noch

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

addiren. Es ist also

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

Es ist zunächst klar, dass E_1 eine für alle reellen positiven Werthe der u reelle und continuirliche Function derselben ist. Ferner kann (wenn wir eine negative Grösse als um so kleiner bezeichnen, je grösser ihr Zahlenwerth ist), E nicht kleiner als der Ausdruck 39), also E_1 nicht kleiner als

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

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

$$(\log u_1 + \lambda + \mu) du_1 + (\log u_2 + \lambda + 2\mu)\sqrt{2}du_2 + \dots = 0.$$

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

Für unendlich kleine ε setzen wir nun wieder

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

$$\log u_2 - \log u_1 = \log u_3 - \log u_2 = \dots \text{ oder } u_3 = \frac{u_2^2}{u_1}, \quad u_4 = \frac{u_3^2}{u_2} \dots,$$

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

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

Wir wissen, dass wir dann aus den Gleichungen 38), 40) und 41) einen einzigen positiven Werth für γ finden, der also dem wirklichen Minimum von E_1 entsprechen muss. Dieser Minimalwerth von E_1 ist also

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

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

$$a \log C - bh,$$

oder weil $a = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{h^3}} C$, $b = \frac{3a}{2h}$ ist, so kann man hierfür schreiben

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

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

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

ungleich ausfallen könnte, je nachdem $\frac{\varepsilon}{\tau}$ oder $\frac{\tau}{\varepsilon}$ verschwindet, würde mich jedoch hier zu weit führen.

und erhalten

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

also wieder die Maxwell'sche Zustandsvertheilung. Ebenso überzeugt man sich, dass die Summe, welche wir hier mit E bezeichnet haben, abgesehen von einem constanten Addenden, in das Integral der Formel 17 a) übergeht; wir erhalten also nach dieser Methode alle Resultate wieder, welche wir früher durch die Transformation der bestimmten Integrale gewannen, und sie hat den Vortheil, dass sie viel einfacher und durchsichtiger ist. Nur muss man sich dabei an die Abstraction, dass ein Molekül nur im Stande sei, eine endliche Anzahl lebendiger Kräfte anzunehmen, als Übergangsstadium gewöhnt haben.

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

$\frac{\partial f(x, t)}{\partial t} = 0$ setzt. Dieselbe ist also

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

Eine Lösung dieser Gleichung ist $f(x) = C \sqrt{x} e^{-hx}$; also die Maxwell'sche Zustandsvertheilung. Aus dem vorher Gesagten aber folgt, dass dieselbe noch unendlich viele andere Lösungen hat, welche aber nicht brauchbar sind, da dabei $f(x)$ immer für gewisse x negativ oder imaginär ausfällt. Daraus

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

III. Diffusion, Reibung und Wärmeleitung der Gase.

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

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

an der Stelle im Gase, deren Coordinaten x, y, z sind, die auf die Volumeinheit entfallende Anzahl der Moleküle, für welche die Componente der Geschwindigkeit in der Richtung der x -Axe zwischen ξ und $\xi+d\xi$, die in der Richtung der y -Axe zwischen η und $\eta+d\eta$, die in der Richtung der z -Axe zwischen ζ und $\zeta+d\zeta$ liegt. Ein Zusammenstoss ist durch die Geschwindigkeitscomponenten ξ, η, ζ und ξ_1, η_1, ζ_1 der beiden stossenden Moleküle vor demselben, sowie durch die Grössen b und φ bestimmt. (Letztere beide Grössen, sowie die später vorkommenden V, k, A_2, X etc. sollen dieselbe Bedeutung wie in Maxwell's Abhandl. Phil. mag. 4. ser. vol. 35 haben.) Functionen dieser acht Variabeln sind die Geschwindigkeitscomponenten ξ', η', ζ' und $\xi'_1, \eta'_1, \zeta'_1$ nach dem Stosse. Schreiben wir der Kürze halber $d\omega_1$ für $d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1$, und bezeichnen mit f den Werth der Function $f(\xi, \eta, \zeta, x, y, z, t)$, mit f_1, f' und f'_1 die Werthe dieser Function, wenn man darin für $\xi\eta\zeta$, respective $\xi_1\eta_1\zeta_1, \xi'\eta'\zeta'$ oder $\xi'_1\eta'_1\zeta'_1$ setzt; dann muss die Function f der Differentialgleichung

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial \xi} + Y \frac{\partial f}{\partial \eta} + Z \frac{\partial f}{\partial \zeta} + \\ + \int d\omega_1 \int b db \int d\varphi V (ff_1 - f'f'_1) = 0 \end{aligned} \quad (4)$$

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

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

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

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

wobei die beiden Constanten a und c sehr klein sein sollen. Substituiren wir diesen Werth in die Gleichung 44), vernachlässigen die Quadrate und Producte von a und c und führen die Integrationen nach b und φ genau so durch, wie es Maxwell in der citirten Abhandlung (Seite 141—144) lehrt, so finden wir, dass die Gleichung 44) erfüllt ist, wenn $c = -\frac{2ha}{3A_2 k\rho}$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

als dessen durchschnittlichen Werth wir etwa

$$-\frac{\partial \alpha}{\partial x} (\overline{\xi^2})^{3/2} e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} = \frac{2h}{3A_2 k\rho} \sqrt{\frac{\rho^3}{p^3}} e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \\ = \frac{\mu}{\rho} \sqrt{\frac{\rho}{p}} \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \cdot e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \quad (47)$$

annehmen können. Man sieht leicht, dass dieser Werth gegen jedes der übrigen Glieder, aus denen die Gleichung 44) besteht, wenn man darin den Werth von f aus Gleichung 46) substituirt, verschwindet, dass also die Gleichung 44) noch nahe erfüllt ist, man somit bei Berechnung der Zustandsvertheilung die Grössen u, v, w nach dem Taylor'schen Satze entwickeln und bei den ersten Potenzen von x, y, z stehen bleiben kann. Das erste Glied der Gleichung 44) nach Substitution des Werthes f aus Gleichung 46) wäre z. B.

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

Sein mittlerer Werth also

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

Berechnet man den Quotienten dieser Grösse in die Grösse 47- für Luft bei 0° C. und dem Normalbarometerstande numerisch, so

findet man denselben etwa $= 0.00009 \text{ Millim.} \times \frac{\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}}{\frac{\partial u}{\partial x}}$. Derselbe ist

also selbst dann noch verschwindend klein, wenn $\frac{\frac{\partial u}{\partial x}}{\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}}$ etwa 1 Mil-

lim. ist, wenn also die Werthe von $\frac{\partial u}{\partial x}$, die um 1 Millim. von einan-

der abstehen, durchschnittlich sich wie 1:2 verhalten. Erst wenn

dies schon für Werthe von $\frac{\partial u}{\partial x}$ der Fall ist, deren Abstände

nicht mehr gross gegen die mittlere Weglänge sind, würde dieser Quotient erheblich. Auch der Werth

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

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

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

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

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

wobei N und N_* Functionen von x , Nu und N_*u_* aber constant sein sollen. Keine Grösse soll Function der Zeit sein. Die Gleichung 44*) ist befriedigt, wenn

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

ist. Eine analoge Gleichung muss für N_* gelten. Es muss also sein: $N + N_* = \text{const} =$ der Anzahl der Moleküle beider Gase in der Volumeinheit; daraus folgt: $Nu = -N_*u_* =$ der Anzahl der Moleküle einer Gasart, die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt 1 gehen. Die Diffusionsconstante ist

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

weil

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

ist.

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

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

oder weil

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

in

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

wobei

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

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

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

ist also gleich der mit der Dichte multiplicirten Beschleunigung

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

Die letzteren Gleichungen gelten natürlich für jedes beliebige Wirkungsgesetz. Dagegen haben die Ausdrücke 45), 46) und 46*) nur dann Giltigkeit, wenn die Abstossung zweier Moleküle der fünften Potenz ihrer Entfernung verkehrt proportional ist. Für jedes andere Wirkungsgesetz, z. B. wenn die Gasmoleküle wie elastische Kugeln an einander abprallen, befriedigen die Ausdrücke 45), 46) und 46*) die Gleichungen 44) und 44*) nicht, für alle anderen Wirkungsgesetze ist also bei Diffusion, Reibung etc. die Geschwindigkeitsvertheilung durch kein so einfaches Gesetz gegeben. Für den Fall der Diffusion müsste dann f etwa in folgender Form dargestellt werden:

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

und ich sehe kein anderes Mittel zur Auflösung der Gleichung 44*), als die successive Bestimmung der Coëfficienten

$a, b, c \dots$ Für alle anderen Wirkungsgesetze ist also die Geschwindigkeitsvertheilung eines diffundirenden Gases nicht dieselbe, als ob es sich allein im Raume mit seiner Diffusionsgeschwindigkeit u fortbewegte. Es rührt dies daher, dass die Moleküle mit verschiedenen Geschwindigkeiten auch verschiedene Diffusionsgeschwindigkeit haben, wodurch die Geschwindigkeitsvertheilung fortwährend gestört wird. Da die Glieder des Ausdruckes 47*) mit $\xi^3, \xi\eta^2, \dots$ in die Diffusionsconstante im Allgemeinen Glieder von derselben Ordnung liefern, wie die mit ξ , so kann die Diffusionsconstante nicht numerisch exact erhalten werden, wenn man erstere bei Berechnung des mitgetheilten Bewegungsmomentes vernachlässigt. Doch dürfte der hiedurch herbeigeführte Fehler kaum sehr gross sein. Ähnliches gilt natürlich von der Reibung und Wärmeleitung. Ja es wird nicht nur der Werth, sondern auch die Constanz der Diffusions-, Reibungsconstante etc. bei anderen als dem Maxwell'schen Wirkungsgesetze fraglich.

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

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

woraus folgt

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

Das letzte Glied der Gleichung 44) aber reducirt sich, wenn man darin den obigen Werth für f substituirt, und alle Integrationen nach Maxwell's Vorschrift ausführt, auf

$$2gA_2kMN\xi \left(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 - \frac{5}{2h} \right) A e^{-h(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}.$$

Damit also die Gleichung 44) erfüllt sei, muss

$$a = -2gA_2kMN, \quad b = 5gA_2kMN \cdot \frac{1}{h} = -\frac{5a}{2h}$$

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

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

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

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

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

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

daher mit Vernachlässigung von unendlich kleinem

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

Die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit gehende lebendige Kraft ist

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

Die Mittelwerthe können ohne Schwierigkeit mittelst des angenommenen Werthes von f berechnet werden. Man erhält, wenn man alle dabei vorkommenden Integrale von der Form

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

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

$$L = \frac{5}{8} \frac{\rho g}{h^3} = \frac{5MNg}{8h^3}$$

Die Wärmeleitungsconstante ist

$$C = - \frac{L}{\frac{dT}{dx}} = - \frac{5MNg}{8h^3} \cdot \frac{h}{aT} = \frac{5}{16h^2 T A_2 k_1}$$

Beachtet man, dass

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

ist, so ergibt sich endlich

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

Da ich die Gasmoleküle dabei als einfache materielle Punkte betrachtete, so ist bei mir die Maxwell'sche Grösse $\beta = 1$, das Verhältniss der Wärmecapacitäten $\gamma = 1^{2/3}$. Wird daher die specifische Wärme (der Gewichtseinheit des Gases) bei constantem Volumen in gewöhnlichen Wärmeeinheiten gemessen mit w , das mechanische Wärmeäquivalent mit $\frac{1}{J}$ bezeichnet, so ist nach einer bekannten Formel

$$(\gamma - 1)w = \frac{2}{3} w = \frac{pJ}{\rho T}$$

Die Wärmeleitungsconstante in gewöhnlichen Wärmeeinheiten gemessen ist also

$$C' = JC = \frac{5wp}{6kA_2\rho} = \frac{5}{2} w\mu,$$

wobei μ der Reibungscoefficient ist. Dieser Werth der Wärmeleitungsconstante ist $\frac{3}{2}$ mal so gross, als der von Maxwell gefundene, was in einem Versehen Maxwell's bei Ableitung seiner Gleichung 43) aus 39) seinen Grund hat. Die Gasmoleküle sind dabei von mir als einfache materielle Punkte vorausgesetzt, weil sich unter dieser Annahme allein die Rechnungen exact durchführen lassen. In der Natur ist diese Annahme freilich nicht erfüllt, und würden daher die obigen Formeln bei ihrer Anwendung auf Experimente noch einer Modification bedürfen. Zieht man die intramoleculare Bewegung nach der Art Maxwell's in Rechnung, so würde man erhalten

$$C = \frac{5\beta p^2}{4\rho^2 T A_2 k}, \quad C' = \frac{5}{2} w\mu.$$

Doch scheint mir dies sehr willkürlich zu sein, und man könnte leicht, wenn man die intramoleculare Bewegung in anderer Weise in Rechnung zieht, erheblich andere Werthe für die Wärmeleitungsconstante erhalten. Aus diesem Grunde scheint mir eine numerisch exacte Berechnung derselben aus der Theorie, so lange man nicht mehr über die intramoleculare Bewegung weiss, unmöglich zu sein, und seit daher die Wärmeleitungsconstante, deren Grössenwerth man früher kaum für bestimmbar hielt, durch Stefan in so genauer Weise experimentell bestimmt wurde, scheint mir ihre experimentelle Bestimmung die theoretische an Genauigkeit weit zu übertreffen.

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

IV. Betrachtung mehratomiger Gasmoleküle.

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

Die Anzahl der materiellen Punkte, also der Atome eines Moleküls, sei r . Dieselben mögen durch ganz beliebige Kräfte zusammengehalten werden, von denen wir bloß voraussetzen, dass die zwischen je zwei Atomen wirksame Kraft eine Function des Abstandes der beiden Atome sei, und ihre Richtung in die Verbindungslinie derselben fällt, und dass sie so beschaffen sind, dass sich die Atome eines und desselben Moleküls niemals ganz von einander trennen können. Ich will diese Kräfte als die inneren Kräfte des Moleküls bezeichnen. Während der weitaus grössten Zeit der Bewegung eines Moleküls sollen auf die Atome desselben bloß diese inneren Kräfte wirken. Nur wenn

das Molekül einem anderen zufällig sehr nahe kommt, sollen auch die Atome jenes andern auf die Atome dieses Moleküls wirken und vice versa. Ich nenne diesen Vorgang, während dessen beide Moleküle so nahe sind, dass sie auf einander eine bemerkbare Wirkung ausüben, einen Zusammenstoss, und die Kräfte, welche dabei die Atome des einen Moleküls auf die des andern und umgekehrt ausüben, sollen die Kräfte des Zusammenstosses heissen. Von ihnen setze ich wieder blos voraus, dass sie Functionen der Entfernung sind, und längs der Verbindungslinie wirken, sowie dass sie so beschaffen sind, dass sich die Atome der beiden Moleküle nicht austauschen, sondern dass nach dem Stosse jedes Molekül wieder aus denselben Atomen besteht, wie vor demselben. Um den Moment des Beginnes eines Zusammenstosses scharf definiren zu können, will ich voraussetzen, die Wechselwirkung zweier Moleküle beginne jedesmal, wenn die Distanz der Schwerpunkte beider Moleküle gleich einer gewissen Grösse l wird. Diese Distanz wird dann kleiner als l , wächst dann wieder, und wenn sie wieder gleich l geworden ist, so hört die Wechselwirkung, also der Zusammenstoss wieder auf. Der Moment des Beginns des Zusammenstosses ist freilich in der Natur wahrscheinlich nicht so scharf markirt. Unsere Schlüsse würden nicht alterirt, wenn ich denselben so charakterisiren würde, wie ich es in der Abhandlung „Über d. Wärmegleichgewicht zw. mehratom. Gasmol.“ S. 11 that. Ich will jedoch hier der Einfachheit halber die oben ausgesprochene Voraussetzung beibehalten, welche übrigens jener andern an Allgemeinheit nicht einmal nachsteht, da wir ja blos angenommen haben, dass, so lange die Distanz der Schwerpunkte $>l$ ist, keine Wechselwirkung stattfindet. Ist dieselbe $=l$ geworden, so kann in manchen Fällen anfangs die Wechselwirkung noch immer gleich Null sein und erst später beginnen. Um den Zustand eines Moleküls zu einer gewissen Zeit t zu definiren, denken wir uns ein für alle Mal drei auf einander senkrechte Richtungen fix im Raume angenommen. Wir ziehen durch den Punkt, an dem sich der Schwerpunkt unseres Moleküls zur Zeit t befindet, drei rechtwinklige Coordinatenaxen parallel jenen drei Richtungen, und bezeichnen die Coordinaten der materiellen Punkte unseres Moleküls bezüglich jener Axen

zur Zeit t mit $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \xi_2 \dots \xi_r$. Ferner sei c_1 die Geschwindigkeit des ersten Atoms, u_1, v_1, w_1 ihre Componenten in den Richtungen der Coordinatenachsen; dieselben Grössen seien für das zweite Atom c_2, u_2, v_2, w_2 ; für das dritte c_3, u_3, v_3, w_3 u. s. w. Dann ist der Zustand unseres Moleküls zur Zeit t vollständig bestimmt, wenn wir die Werthe der $6r-3$ Grössen

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

zur Zeit t kennen. ξ_r, η_r, ζ_r sind Functionen der übrigen ξ, η, ζ , weil der Schwerpunkt Coordinatenanfangspunkt ist. Die Coordinaten des Schwerpunktes unseres Moleküls bezüglich der fixen Coordinatenachsen bestimmen nicht den Zustand, sondern bloss die Lage unseres Moleküls. Wenn nun unser Molekül nicht gerade mit einem andern im Zusammenstosse begriffen ist, so sind zwischen den Atomen desselben bloss die inneren Kräfte thätig. Wir können also, wenn dieselben gegeben sind, zwischen der Zeit und den $6r-3$ Grössen A) eben so viele Differentialgleichungen aufstellen, welche wir die Bewegungsgleichungen des Moleküls nennen wollen. Dieselben werden $6r-3$ Integrale haben, durch welche die Werthe der Variabeln A) als Functionen der Zeit und der Werthe dieser Grössen zu Anfang der Zeit ausgedrückt werden können. Eliminiren wir aus denselben die Zeit, so bleiben noch $6r-4$ Gleichungen mit eben so viel willkürlichen Integrationsconstanten übrig. Dieselben seien

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

wobei die a die Integrationsconstanten, die φ aber Functionen der Variabeln A) sind. ρ ist gleich $6r-4$. Aus diesen Gleichungen können daher alle Variabeln A) bis auf eine als Functionen dieser einen und der $6r-4$ Integrationsconstanten ausgedrückt werden. Ich will diese eine Variable ein für allemal mit x bezeichnen; sie kann sowohl eine der ξ, η, ζ , als auch der u, v, w sein. So lange das Molekül nicht mit einem andern zusammenstösst, erfüllen die Variabeln A) die Bewegungsgleichungen des Moleküls, bleiben daher die a constant und die Werthe jeder der Variabeln A) hängen bloss von dem Werthe von x ab. Ich will daher $a_1, a_2, \dots a_\rho$ als die die Bewegungs-

art des Moleküls bestimmenden Constanten, x aber als die die Bewegungsphase bestimmende Variable bezeichnen. So lange also das Molekül nicht mit anderen zusammenstösst, ändert sich bloß die die Phase bestimmende Variable x . Wenn dagegen das Molekül mit einem andern zusammenstösst, so ändern auch die mit a bezeichneten Grössen ihre Werthe; dann ändert sich auch die Bewegungsart des Moleküls. Wir wollen nun annehmen, wir hätten wieder einen Raum \mathfrak{R} , in welchem sich sehr viele Moleküle befinden. Alle diese Moleküle seien gleichartig, d. h. alle bestehen aus gleichviel materiellen Punkten und die zwischen ihnen wirksamen Kräfte seien für alle identische Functionen ihrer relativen Lage. Beschreiben wir im Raume \mathfrak{R} irgendwo einen kleineren, aber doch gegen die Distanz zweier Moleküle grossen Raum vom Volumen R , so mögen sich in demselben, wo er sich immer befinden mag, RN Moleküle befinden, von denen

$$Rf(t, a_1, a_2 \dots a_p) da_1 da_2 \dots da_p$$

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

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

liegt. Die Constanten a bestimmen die Bewegungsart eines Moleküls; ist demnach die Function f gegeben, so ist damit bestimmt, wie viele Moleküle von jeder der verschiedenen Bewegungsarten sich zur Zeit t im Raume R befinden. Wir sagen daher, die Function f bestimmt die Vertheilung der verschiedenen Bewegungsarten zur Zeit t unter den Molekülen. Ich nehme wieder an, dieselbe sei schon zu Anfang, daher auch für alle folgenden Zeiten eine gleichförmige, d. h. die Function f sei unabhängig von der Lage des Raumes R , sobald derselbe nur sehr gross gegen die durchschnittliche Distanz zweier Nachbarmoleküle ist. Ich sage Kürze halber immer, ein Molekül befindet sich in einem Raume, wenn sich der Schwerpunkt desselben in jenem Raume befindet. Wir nehmen nun an, der Werth der Function f für $t = \text{Null}$, also $f(0, a_1, a_2 \dots)$ sei gegeben; es

soll daraus der Werth der Function f für irgend eine andere Zeit berechnet werden. Die Constanten a ändern ihre Werthe bloß in Folge der Zusammenstöße; es kann sich daher auch die Function f bloß in Folge der Zusammenstöße verändern, und unsere Aufgabe ist zunächst, die Gleichungen aufzustellen, durch welche die Veränderung der Function f bestimmt ist. Wir müssen da wieder berechnen, wie viele Zusammenstöße während einer gewissen Zeit Δt so geschehen, dass vor denselben die Grössen a für eines der zusammenstossenden Moleküle zwischen den Grenzen B) liegen, ferner, wie viele so, dass nach denselben die Grössen a für eines der Moleküle zwischen den Grenzen B) liegen. Addiren wir die erstere Zahl zu $f(t, a_1 a_2 \dots) da_1 da_2 \dots$ und subtrahiren die letztere davon, so erhalten wir die Zahl der Moleküle, für welche nach der Zeit Δt die Grössen a zwischen den Grenzen B) liegen, also die Grösse $f(t + \Delta t, a_1, a_2 \dots) da_1 da_2 \dots$.

Betrachten wir nun irgend einen Zusammenstoss zweier Moleküle; für das erste der stossenden Moleküle mögen die Constanten a vor dem Stosse zwischen den Grenzen B) liegen. Für das zweite mag

$$\begin{aligned} \varphi_1 & \text{ zwischen } a'_1 \text{ und } a'_1 + da'_1, \\ \varphi_2 & \text{ zwischen } a'_2 \text{ und } a'_2 + da'_2 \text{ u. s. f.} \end{aligned} \quad \text{C)}$$

liegen. Dadurch ist der Zusammenstoss noch keineswegs vollständig bestimmt; es muss auch noch die Phase der beiden zusammenstossenden Moleküle, sowie ihre relative Lage im Momente des Beginnes des Zusammenstosses gegeben sein. Sei die Phase des ersten Moleküls dadurch gegeben, dass für dasselbe

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

liegt, während für das zweite der zusammenstossenden Moleküle

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

liege. Um die relative Lage beider Moleküle im Momente des Beginnes des Zusammenstosses zu bestimmen, bezeichnen wir den Winkel zwischen der Verbindungslinie der Schwerpunkte

derselben und der x -Achse mit \mathcal{S} , den zwischen der xy -Ebene und einer parallel jener Verbindungslinie durch die x -Achse gelegten Ebene mit ω und es mag im Momente des Beginnes des Zusammenstosses

$$\begin{aligned} \mathcal{S} & \text{ zwischen } \mathcal{S} \text{ und } \mathcal{S} + d\mathcal{S}, \\ \omega & \text{ zwischen } \omega \text{ und } \omega + d\omega \end{aligned} \quad \text{F)}$$

liegen. Alle Zusammenstösse, welche so geschehen, dass dabei die Bedingungen B), C), D), E) und F) erfüllt sind, will ich als Zusammenstösse von der Gattung G) bezeichnen. Es fragt sich jetzt zunächst, wie viele Zusammenstösse von der Gattung G) geschehen in der Volumeinheit während einer gewissen Zeit Δt ? Wir wollen da die Annahme machen, die innere Bewegung der Moleküle sei sehr rasch, die Stösse dagegen geschehen so selten, dass ein Molekül von einem Zusammenstosse bis zum nächsten oftmal alle möglichen Bewegungsphasen durchläuft. Wir können dann Δt so gross wählen, dass während Δt jedes Molekül öfter alle möglichen Bewegungsphasen durchläuft, aber doch wieder so klein, dass während Δt nur wenige Zusammenstösse stattfinden, dass sich also f nur sehr wenig verändert. Betrachten wir irgend eines der Moleküle, deren Bewegungsart zwischen den Grenzen B) liegt; wir wollen es kurz das Molekül B) nennen. Wir nehmen an, dass es während der Zeit Δt alle möglichen Phasen oftmals durchläuft; daraus lässt sich beweisen, dass sich die Summe aller jener Zeitmomente, während welcher es im Verlaufe der Zeit Δt die Phase D) hat, zur ganzen Zeit Δt , wie sdx zu $\int sdx$ verhält, dass also die Summe aller dieser Zeitmomente

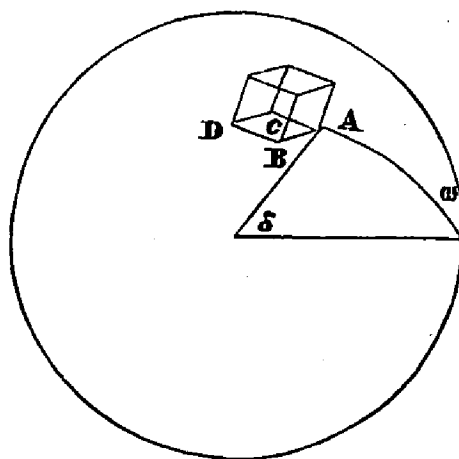
$$\tau = \Delta t \frac{sdx}{\int sdx} \quad 48)$$

ist, wobei s durch folgende Gleichung gegeben ist:

$$\frac{1}{s} = \sum \pm \frac{\partial a_1}{\partial \xi_1} \cdot \frac{\partial a_2}{\partial \tau_1} \cdot \dots \cdot \frac{\partial a_p}{\partial w_r}$$

Die Integration ist über alle möglichen x , also über alle möglichen Phasen zu erstrecken. Das Product sdv ist immer mit positiven Zeichen zu nehmen.

In der Functionaldeterminante kommen die Differentialquotienten, nach allen Variablen $\xi_1, \eta_1 \dots \xi_{r-1}, u_1, v_1, \dots w_r$, bis auf x vor; sie kann also als Function von x und den Integrationsconstanten a ausgedrückt werden. Der eben ausgesprochene Satz lässt sich ganz ähnlich wie Jacobi's Princip des letzten Multipliers beweisen; da ich jedoch den Beweis bereits in der Abhandlung: „Einige allgemeine Sätze über Wärme Gleichgewicht“ (Sitzungsber. Bd. 63) geführt habe (siehe daselbst die Anmerkung auf S. 15), so will ich ihn hier nicht noch einmal wiederholen. Ich habe daselbst gezeigt, dass sich die Sache nicht verändert, wenn zur Bestimmung der Phase eine Variable nicht ausreicht. Die Summe aller Wege, welche während der ganzen oben mit τ bezeichneten Zeit der Schwerpunkt des Moleküls B) relativ gegen den Schwerpunkt eines Moleküls von der Beschaffenheit C) zurücklegt, ist gleich $\gamma\tau$, wobei γ die relative Geschwindigkeit der Schwerpunkte beider Moleküle ist. Beschreiben wir nun um den Schwerpunkt des Moleküls B) eine Kugel vom Radius l , so bildet der Inbegriff aller Punkte dieser Kugel, für welche die Winkel ϑ und ω zwischen den Grenzen F liegen; ein unendlich kleines Rechteck $ABCD$ (siehe nebenstehende Figur) vom Flächeninhalte $l^2 \sin \vartheta d\vartheta d\omega$. Denken wir uns dieses Rechteck fest mit dem Schwerpunkte des Moleküls B) verbunden, so ist also die Summe der Wege, welche es während τ relativ gegen die Moleküle von der Beschaffenheit C) zurücklegt, ebenfalls $\gamma\tau$. Alle diese Wege bilden mit Vernachlässigung von Unendlichkleinem gleiche Winkel mit den Coordinatenachsen; sie bilden daher auch denselben Winkel (ϵ) mit der Ebene des Rechtecks $ABCD$, da ja die Geschwindigkeiten sämtlicher Atome des Moleküls B durch die Bedingungen B) und D) zwischen unendlich nahe Grenzen eingeschlossen sind.



Das ganze Volumen, welches daher unser Rechteck während der Summe aller Zeitmomente τ durchwandern würde, wenn es sich bloß mit seiner relativen Geschwindigkeit gegen die Moleküle von der Beschaffenheit C) bewegte, ist

$$V = l^2 \sin \mathcal{S} d\mathcal{S} d\omega \cdot \sin \varepsilon \cdot \gamma \tau, \quad (49)$$

und es ist leicht einzusehen, dass alle Moleküle, welche sich innerhalb dieses Volumens befinden, mit dem Moleküle B) so zusammenstossen, dass dabei die Bedingungen F) erfüllt sind. Es fragt sich daher nur noch, wie viele Moleküle von der Bewegungsart C) und der Phase E) in diesem Volumen liegen werden. Wir wissen, dass in der Volumeinheit $f(ta'_1 a'_2 \dots) da'_1 da'_2 \dots$ Moleküle von der Bewegungsart C), daher, weil die Vertheilung der Bewegungsarten eine gleichförmige ist, $Vf(ta'_1 a'_2 \dots) da'_1 da'_2 \dots$ im Volumen V liegen. Alle diese Moleküle werden jedoch nicht die Phase E) haben. Vielmehr wird sich die Zahl derjenigen, welche diese Phase haben, zu ihrer Gesamtzahl verhalten wie die Zeit, während welcher ein Molekül die Phase E) besitzt, zur Zeit, während welcher es alle möglichen Phasen durchläuft, also entsprechend der Gleichung 48) wie $s' dx'$ zu $\int s' dx'$; wobei

$$\frac{1}{s'} = \sum \pm \frac{\partial a'_1}{\partial \xi'_1} \cdot \frac{\partial a'_2}{\partial \eta'_1} \dots$$

ist. Diese Zahl ist also

$$\nu = Vf(ta'_1 a'_2 \dots) da'_1 da'_2 \dots \frac{s' dx'}{\int s' dx'} \quad (50)$$

Hiebei wurde vorausgesetzt, dass unter den Molekülen von der Beschaffenheit C) die verschiedenen Phasen während der Zeit τ gerade so vertheilt sind, wie während der Zeit Δt , dass also nicht immer die Phase D) gerade mit der Phase E) coïncidirt oder eben so wenig die Phase E) niemals oder besonders selten mit der D) gleichzeitig stattfindet. Wenn die Schwingungsdauer der Moleküle von der Beschaffenheit C) nicht commensurabel ist mit der der Moleküle von der Beschaffenheit B), so ist dies selbstverständlich. Wären jedoch diese beiden Schwingungsdauern für alle oder eine endliche Zahl von

Molekülpaaren commensurabel, so müsste dies als eine Eigenschaft der zu Anfang hergestellten Zustandsvertheilung vorausgesetzt werden, welche sich dann für alle folgenden Zeiten erhalten würde. Der Ausdruck 50) gibt uns die Zahl der Moleküle im Volumen V , für welche die Bedingungen C) und E) erfüllt sind, und wir wissen, dass alle diese und nur diese während Δt mit dem betrachteten Moleküle von der Beschaffenheit B), das wir immer das Molekül B) nannten, so zusammenstossen, dass dabei die Bedingungen C), D), E) und F) erfüllt sind. Nun sind aber $f(t, a_1, a_2 \dots) da_1 da_2 \dots$ Moleküle von der Beschaffenheit B) in der Volumeinheit; multipliciren wir daher noch mit dieser Zahl, so erhalten wir $dn = \nu f(t, a_1, a_2 \dots) da_1 da_2 \dots$ für die Zahl der Molekülpaare, welche in der Volumeinheit während der Zeit Δt so zusammenstossen, dass alle 5 Bedingungen B), C), D), E) und F) erfüllt sind, also für die Zahl der Zusammenstösse von der Gattung G) während dieser Zeit. Unter Berücksichtigung der Gleichungen 48), 49) und 50) erhalten wir für diese Zahl den Werth:

$$dn = \frac{f(t, a_1, a_2 \dots) f(t, a'_1, a'_2 \dots)}{\int s dx \int s' dx'} l^2 \gamma \sin \mathcal{S} \sin \varepsilon d\mathcal{S} d\omega \Delta t \times$$

$$\times s dx da_1 da_2 \dots s' dx' da'_1 da'_2 \dots \quad 51)$$

Wenn die Werthe der Grössen

$$a_1, a_2 \dots a'_1, a'_2 \dots v, v', \mathcal{S}, \omega \quad J)$$

im Momente des Beginnes des Zusammenstosses gegeben sind, so ist damit die Natur des Zusammenstosses vollkommen charakterisirt; es können also die Werthe derselben Grössen im Momente des Endes jenes Zusammenstosses berechnet werden. Es sollen diese Werthe im Momente des Endes mit den entsprechenden grossen Buchstaben bezeichnet werden. Es können also dann die Grössen

$$A_1, A_2 \dots A'_1, A'_2 \dots X, X', \Theta, \Omega \quad K)$$

als Functionen der Variabeln J) ausgedrückt werden. Ich will den Inbegriff der Bedingungen B), C), D), E) und F) kurz als

die Bedingungen G) bezeichnen. Alle Zusammenstösse, für welche die Werthe der Variabeln im Momente ihres Beginnes den Bedingungen G) genügten, verlaufen in sehr ähnlicher Weise. Für dieselben werden daher auch im Momente des Endes die Werthe der Variabeln zwischen gewissen unendlich nahen Grenzen liegen. Wir wollen annehmen, für alle diese und nur diese Zusammenstösse sollen die Variabeln im Momente des Endes zwischen

$$\begin{aligned} &A_1 \text{ und } A_1+dA_1, \quad A_2 \text{ und } A_2+dA_2 \dots A'_1 \text{ und } A'_1+dA'_1, \\ &A'_2 \text{ und } A'_2+dA'_2 \dots X \text{ und } X+dX, \quad X' \text{ und } X'+dX', \quad \text{H)} \\ &\Theta \text{ und } \Theta+d\Theta, \quad \Omega \text{ und } \Omega+d\Omega \end{aligned}$$

liegen.

Da die Grössen K) Functionen der Variabeln J) sind, so können wir im Ausdrucke 51) statt einiger Differentiale der Grössen J) auch Differentiale der Grössen K) einführen; wir wollen z. B. statt der vier Differentiale dx , dx' , $d\mathcal{S}$ und $d\omega$ die Differentiale von A_1 , A_2 , A'_1 und A'_2 einführen, wobei ich übrigens bemerke, dass die vier Grössen A_1 , A_2 , A'_1 , A'_2 nur beispielsweise genommen wurden; wir könnten an ihre Stelle eben so gut vier andere der Grössen K) setzen. Wir erhalten dann

$$dn = \frac{f(a_1, a_2 \dots) f(a'_1, a'_2 \dots)}{\int s dx \cdot \int s' dx'} s s' s_1 l^2 \gamma \sin \mathcal{S} \sin \varepsilon \Delta t da_1 da_2 \dots \quad 52)$$

$$da_\rho da'_1 \dots da'_\rho dA_1 dA_2 dA_3 dA_4,$$

wobei

$$\frac{1}{s_1} = \Sigma \pm \frac{\partial A_1}{\partial x} \cdot \frac{\partial A_2}{\partial x'} \cdot \frac{\partial A'_1}{\partial \mathcal{S}} \cdot \frac{\partial A'_2}{\partial \omega}$$

ist.

Dies ist die Zahl der Zusammenstösse, welche in der Volumeinheit während Δt so geschehen, dass vor denselben die Grössen $\varphi_1, \varphi_2 \dots \varphi'_\rho$ zwischen den Grenzen B) und C) und ausserdem nach denselben A_1, A_2, A'_1 und A'_2 zwischen

$$A_1 \text{ und } A_1+dA_1 \dots A'_2 \text{ und } A'_2+dA'_2$$

liegen. Lassen wir in diesem Ausdrucke $a_1, a_2 \dots a_\rho$ constant und integriren bezüglich $a'_1, a'_2 \dots a'_\rho$, A_1, A_2, A'_1 und A'_2 über alle

möglichen Werthe dieser Grössen, so erhalten wir alle Zusammenstösse, welche in der Volumeinheit während Δt so geschehen, dass vor denselben die a für eines der zusammenstossenden Moleküle zwischen den Grenzen B) lagen, ohne dass hiezu noch irgend eine andere Bedingung hinzukäme. Diese Zahl ist also:

$$dn' = da_1 da_2 \dots da_p \Delta t \iint \dots \frac{f(t, a_1, a_2 \dots) f(t, a'_1, a'_2 \dots)}{\int s dv \dots \int s' dv} s s' s_1 l^2 \gamma \times \quad (53)$$

$$\times \sin \mathcal{S} \sin \varepsilon da'_1 da'_2 \dots dA'_1 dA'_2.$$

Durch jeden dieser Zusammenstösse wird die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit, für welche die a zwischen den Grenzen B) liegen, also die Zahl $f(t, a_1, a_2 \dots) da_1 da_2 \dots da_p$ um eins vermindert; es ist also die Zahl dn' von $f(t, a_1, a_2 \dots) da_1 da_2 \dots$ zu subtrahiren; dann bleibt die Zahl der Moleküle übrig, für welche während Δt die Grössen a nicht aufgehört haben, zwischen den Grenzen B) zu liegen. Hiezu muss noch die Zahl der Zusammenstösse addirt werden, welche so geschehen, dass nicht vor, wohl aber nach denselben die Grössen a zwischen den Grenzen B) liegen. Sie heisse dN' . Dann ist also

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

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

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

$$= f(t + \Delta t, a_1, a_2 \dots) da_1 da_2 \dots da_p. \quad (54)$$

Die Zahl dN' kann in folgender Weise gefunden werden. Für die Anzahl der Zusammenstösse, welche in der Volumeinheit während Δt so geschehen, dass bei Beginn derselben die Bedingungen G) erfüllt sind, fanden wir oben den Ausdruck 51). Für alle diese erfüllen die Variabeln im Momente des Endes die Bedingungen H). Wir brauchen in diesem Ausdrucke bloss die kleinen Buchstaben mit den grossen zu vertauschen, um die Zahl der Zusammenstösse zu finden, für welche die Werthe der Variabeln im Momente des Beginnes Bedingungen erfüllen, die

sonst ganz identisch mit den Bedingungen H) sind, nur dass die Plätze der Schwerpunkte beider Moleküle vertauscht erscheinen, deren Verbindungslinie also gleiche Richtung, aber den entgegengesetzten Sinn hat. Letztere Zahl ist also

$$dN = \frac{f(t, A_1, A_2 \dots) f(t, A'_1, A'_2 \dots)}{\int S dX \int S' dX'} S S' l^2 \Gamma \sin \Theta \sin E \times \quad 55)$$

$$\times d\Theta d\Omega \Delta t dX dA_1 dA_2 \dots dA_p dX' dA'_1 dA'_2 \dots dA'_p,$$

wobei $S, S', E \dots$ aus $s, s', \epsilon \dots$ gebildet werden, indem man darin die Variablen J) mit den Variablen K) vertauscht. Für alle diese Zusammenstöße aber werden umgekehrt die Werthe der Variablen im Momente des Endes zwischen den Grenzen G) liegen. Denn es ist klar, dass ein Zusammenstoss, für den im Momente des Beginnes die Bedingungen G) erfüllt sind, gerade umgekehrt verläuft, wie einer, bei dem im Momente des Beginnes jene mit H) analogen Bedingungen erfüllt sind. Während also für den ersteren Zusammenstoss im Momente des Endes die Bedingungen H) erfüllt sind, so sind für den letzteren umgekehrt im Momente des Endes ähnliche wie die Bedingungen G) erfüllt. Die Formel 55) gibt uns also die Zahl der Zusammenstöße, welche in der Volumeinheit während Δt so geschehen, dass im Momente des Endes derselben die Werthe der Variablen den Bedingungen G) genügen. Wir wollen zunächst wieder statt der Differentiale von X, X', Θ und Ω die von a_1, a_2, a'_1, a'_2 einführen, so erhalten wir

$$dN = \frac{f(t, A_1, A_2 \dots) f(t, A'_1, A'_2 \dots)}{\int S dX \int S' dX'} S S' S_1 l^2 \Gamma \sin \Theta \sin E \times$$

$$\times \Delta t dA_1 dA_2 \dots dA_p dA'_1 \dots dA'_p da_1 da_2 da'_1 da'_2.$$

In dieser Formel ist

$$\frac{1}{S_1} = \Sigma \pm \frac{\partial a_1}{\partial X} \cdot \frac{\partial a_2}{\partial X'} \cdot \frac{\partial a'_1}{\partial \Theta} \cdot \frac{\partial a'_2}{\partial \Omega},$$

wobei man sich bei Bildung der partiellen Differentialquotienten in der Functionaldeterminante die a als Functionen der als independent zu denkenden Grössen G) ausgedrückt denken

muss. Führen wir ausserdem noch statt der Differentiale von $A_3, A_4 \dots A_\rho, A'_3 \dots A'_\rho$ die von $a_3, a_4 \dots a_\rho, a'_3 \dots a'_\rho$ ein, so erhalten wir:

$$dN = \frac{f(t, A_1, A_2 \dots) f(t, A'_1, A'_2 \dots)}{\int S dX \int S' dX'} SS' S_1 \sigma l^2 \Gamma \sin \Theta \sin E \times \quad (56)$$

$$\times \Delta t da_1 da_2 \dots da'_\rho dA_1 dA_2 dA'_1 dA'_2,$$

wobei

$$\sigma = \Sigma \pm \frac{\partial A_3}{\partial a_3} \cdot \frac{\partial A_4}{\partial a_4} \dots \frac{\partial A'_\rho}{\partial a'_\rho},$$

in welcher Functionaldeterminante $A_3, A_4 \dots A'_\rho$ als Functionen der als independent zu betrachtenden Variablen $a_1, a_2 \dots a'_\rho, A_1, A_2, A'_1, A'_2$ anzusehen sind. In dem Ausdrucke 56) wollen wir uns alle Grössen als Functionen von

$$a_1, a_2 \dots a_\rho, a'_1 \dots a'_\rho, A_1, A_2, A'_1, A'_2$$

ausgedrückt denken. Ferner betrachten wir $a_1, a_2 \dots a_\rho$ als constant und integriren bezüglich $a'_1, a'_2 \dots A'_2$ über alle möglichen Werthe dieser Grössen. Dadurch erhalten wir die Anzahl der Zusammenstösse, nach denen für eines der stossenden Moleküle die Grössen a zwischen den Grenzen B) liegen, während sonst alles beliebig ist; also genau die mit dN' bezeichnete Grösse. Es ist also

$$dN' = da_1 da_2 \dots da_\rho \Delta t \iint \dots \frac{f(t, A_1 \dots) f(t, A'_1 \dots)}{\int S dX \int S' dX'} SS' S_1 \sigma l^2 \times \quad (57)$$

$$\times \Gamma \sin \Theta \sin E da'_1 da'_2 \dots da'_\rho dA_1 dA_2 dA'_1 dA'_2.$$

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

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

Bevor ich hier die Werthe von dn' und dN' substituire, will ich noch an eine Relation erinnern, welche ich bereits in meiner Abhandlung „Über das Wärmegleichgewicht mehratomiger Gasmoleküle“ (Sitzungsb. d. Wiener Akad. Bd. 63) bewiesen habe. Die in jener Abhandlung entwickelte Gleichung 19) lautet nämlich nach Einführung unserer Bezeichnungsweise:

$$\begin{aligned} \gamma \sin \mathfrak{S} \sin \varepsilon d\xi_1 d\eta_1 \dots d\xi_{r-1} du_1 dv_1 \dots dw_r d\mathfrak{S} d\omega \\ = \Gamma \sin \Theta \sin E d\xi_1 dH_1 \dots d\Omega, \end{aligned}$$

wenn $\Xi_1, H_1 \dots$ die Werthe von $\xi_1, \eta_1 \dots$ im Momente des Endes des Zusammenstosses bezeichnen. Führen wir in diese Gleichung zunächst $a_1, a_2 \dots a'_p, x, x'$ statt $\xi_1, \eta_1 \dots w_r$ ein, so geht sie über in

$$\begin{aligned} ss' \gamma \sin \mathfrak{S} \sin \varepsilon da_1 da_2 \dots da'_p dx dx' d\mathfrak{S} d\omega \\ = SS' \Gamma \sin \Theta \sin E dA_1 dA_2 \dots dA'_p dX dX' d\Theta d\Omega, \end{aligned}$$

wobei s und S dieselben Bedeutungen wie früher haben. Führen wir ferner links dA_1, dA_2, dA'_1, dA'_2 statt $dx, dx', d\mathfrak{S}, d\omega$ ein, und ähnlich rechts, so erhalten wir

$$\begin{aligned} ss's_1 \gamma \sin \mathfrak{S} \sin \varepsilon da_1 da_2 \dots da'_p dA_1 dA_2 dA'_1 dA'_2 \\ = SS'S_1 \Gamma \sin \Theta \sin E dA_1 dA_2 \dots dA'_p da_1 da_2 da'_1 da'_2. \end{aligned}$$

Führen wir auf der rechten Seite dieser Gleichung statt der Differentiale von $A_3, A_4 \dots A_p, A'_3 \dots A'_p$ wieder die von $a_3, a_4 \dots a_p, a'_3 \dots a'_p$ ein, so können wir durch alle Differentiale wegdividiren, und es bleibt uns nur noch:

$$ss's_1 \gamma \sin \mathfrak{S} \sin \varepsilon = SS'S_1 \Gamma \sigma \sin \Theta \sin E. \quad (59)$$

Num wollen wir die Werthe 53) und 57) für dn' und dN' in die Gleichung 58) substituiren. Dividiren wir dabei durch $da_1 da_2 \dots da_p \Delta t$ weg, ziehen die beiden Integrale rechts in ein einziges zusammen, und beachten endlich noch die Gleichung 59), so ergibt sich

$$\frac{\partial f(t, a_1, a_2 \dots a_\rho)}{\partial t} = \iint \dots \left[\frac{f(t, A_1, A_2 \dots) f(t, A'_1, A'_2 \dots)}{\int S dX \int S' dX'} - \frac{f(t, a_1, a_2 \dots) f(t, a'_1, a'_2 \dots)}{\int s dx \int s' dx'} \right] \quad (60)$$

$$\times s s' s_1 l^2 \gamma \sin \vartheta \sin \varepsilon da'_1 da'_2 \dots da'_\rho dA_1 dA_2 dA'_1 dA'_2,$$

und dies ist als die Grundgleichung anzusehen, welche die Veränderung der Function $f(t, a_1, a_2 \dots)$ mit wachsender Zeit bestimmt. Alle Grössen hat man sich hier als Functionen der $2\rho+4$ den Zusammenstoss (ausser seiner absoluten Lage im Raume) vollkommen bestimmenden Grössen $a_1 a_2 \dots a_\rho a'_1 \dots a'_\rho A_1 A_2 A'_1 A'_2$ ausgedrückt zu denken. $\int S dX$ ist die Grösse, welche man erhält, wenn man $\int s dx$ als Function dieser $2\rho+4$ Variabeln ausdrückt; dann die kleinen und grossen Buchstaben vertauscht, und schliesslich wieder die $A_3 A_4 \dots$ als Functionen der $2\rho+4$ Variabeln ausdrückt, ebenso $\int S' dX'$. Man sieht sofort, dass diese Veränderung gleich Null ist, sobald der Ausdruck in der eckigen Klammer für alle Werthe der Variabeln verschwindet; denn dann verschwindet nothwendig auch das Integral, und dies ist nichts anderes, als was ich schon in der bereits citirten Abhandlung über das Wärmegleichgewicht zwischen mehratomigen Gasmolekülen in einer etwas anderen Form gefunden. Allein hiemit ist noch nicht bewiesen, dass das Integral der linken Seite der Formel (60) nur verschwinden kann, wenn der Ausdruck unter dem Integralzeichen für alle Werthe der Variabeln verschwindet. Es könnte vielmehr das Integrale auch verschwinden, wenn der Ausdruck unter dem Integralzeichen bald positiv, bald negativ würde. Um diesen letzteren Beweis zu liefern, verfahren wir ganz in derselben Weise, wie wir dies früher in der Theorie des Verhaltens einatomiger Gasmoleküle thaten. Da die Functionaldeterminante s nur eine Function von $x, a_1 a_2 \dots a_\rho$ ist, und die Grenzen des Integrals $\int s dx$ nur von den a abhängen, so folgt, dass letzteres Integral eine Function von $a_1, a_2 \dots a_\rho$ ist. Es ist daher $\frac{f(t, a_1, a_2 \dots)}{\int s dx}$ eine Function von $t, a_1, a_2 \dots a_\rho$, und wir wollen setzen:

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

Ferner werde zur Abkürzung

$$ss's_1 l^2 \gamma \sin \mathcal{S} \sin \varepsilon = p$$

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi(t a_1 a_2 \dots)}{\partial t} \int s d.v. = \iint \dots [\varphi(t A_1 A_2 \dots) \varphi(t A'_1 A'_2 \dots) - \\ - \varphi(t a_1 a_2 \dots) \varphi(t a'_1 a'_2 \dots)] p da'_1 da'_2 \dots da'_\rho dA_1 dA_2 dA'_1 dA'_2. \end{aligned} \quad (62)$$

Die Grösse p besitzt zwei Eigenschaften, die wir später benützen werden. Erstlich, sie ist symmetrisch bezüglich der Variablen $a_1, a_2 \dots a_\rho, A_1 A_2$ und $a'_1, a'_2 \dots a'_\rho, A'_1 A'_2$, d. h. sie ändert ihren Werth nicht, wenn man gleichzeitig a'_1 mit a_1 und umgekehrt; a'_2 mit a_2 und umgekehrt u. s. w. vertauscht. Denn hierdurch schreibt man bloß dem zweiten der zusammenstossenden Moleküle den Zustand zu, den vor der Vertauschung das erste hatte, und umgekehrt, und es ist klar, dass sich hiedurch relative Geschwindigkeit etc. beider Moleküle nicht ändert. Dass aber das Product ss' und die Grösse s_1 ebenfalls in dieser Weise symmetrisch sind, lehrt der blosse Anblick der Ausdrücke für diese Grössen. Zweitens, p ist nothwendig positiv; denn die durch die Formel 52) dargestellte Zahl dn kann nicht anders als positiv sein; dieselbe enthält aber nebst p lauter positive Factoren (die Differentiale setzen wir ebenfalls durchweg positiv voraus), folglich muss p ebenfalls positiv sein. Setzen wir jetzt

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

wobei \log wieder den natürlichen Logarithmus bezeichnet und die Integrationen über alle möglichen Werthe der a zu erstrecken sind, so dass also E nur mehr eine Function der Zeit ist, und suchen den Differentialquotienten von E nach der Zeit t . Da die Grenzen der Integrale, durch welche E bestimmt ist, t nicht enthalten, so finden wir $\frac{dE}{dt}$, indem wir unter dem Integralzeichen nach t differentiiren, und zwar bloß insoferne die Grössen unter dem Integralzeichen t explicit enthalten, denn die a sind nichts anderes als die Variablen, nach denen integrirt wer-

den soll. Wir wissen, dass $\int s dx$ die Zeit auch nicht enthält dieselbe ist also nur in $\varphi(t, a_1 a_2 \dots)$ enthalten. Berücksichtigen wir noch, dass

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

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

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

Substituiren wir hier für $\frac{\partial \varphi(t a_1 a_2 \dots)}{\partial t}$ seinen Werth aus Gleichung 62) und setzen Kürze halber

$$\begin{aligned} \varphi(t, a_1 a_2 \dots) &= \varphi; \quad \varphi(t a'_1 a'_2 \dots) = \varphi'; \quad \varphi(t, A_1, A_2 \dots) = \Phi; \\ \varphi(t, A'_1, A'_2 \dots) &= \Phi', \end{aligned}$$

so ergibt sich

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= \iiint \dots \log \varphi \cdot [\Phi \Phi' - \varphi \varphi'] p da_1 da_2 \dots da_\rho da'_1 \dots \quad (64) \\ &\quad da'_\rho dA_1 dA_2 dA'_1 dA'_2. \end{aligned}$$

In dem bestimmten Integrale, welches die rechte Seite der Gleichung 64) bildet, können wir wieder die Variabeln, nach denen zu integriren ist, bezeichnen, wie wir wollen. Wir können also z. B. $a_1 a_2 \dots A_2$ mit $a'_1 a'_2 \dots A'_2$ und umgekehrt vertauschen. Dadurch ändert sich weder p , noch die Grösse in der eckigen Klammer, nur $\log \varphi$ verwandelt sich in $\log \varphi'$, und wir erhalten also, wenn wir zum Schlusse auch noch die Integrationsordnung umkehren, so dass wieder in der alten Reihenfolge integriert wird:

$$\frac{dE}{dt} = \iint \dots \log \varphi' [\Phi \Phi' - \varphi \varphi'] p da_1 da_2 \dots da'_\rho dA_1 dA_2 dA'_1 dA'_2. \quad (65)$$

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

$$\frac{dE}{dt} = \iint \dots \log \Phi[\varphi\varphi' - \Phi\Phi'] P dA_1 dA_2 \dots dA'_\rho da_1 da_2 da'_1 da'_2, \quad (66)$$

wobei $P = SS'S_1 l^2 \Gamma \sin \Theta \sin E$ ist. Man erhält also P , indem man p als Function der $2\rho+4$ Grössen $a_1 a_2 \dots a'_\rho A_1 \dots A'_2$ ausdrückt und dann die grossen und kleinen Buchstaben vertauscht. Nun wissen wir aber, dass $A_3 A_4 \dots A_\rho A_3 \dots A'_\rho$ als Functionen von $a_1 a_2 \dots a'_\rho A_1 A_2 A'_1$ und A'_2 ausgedrückt werden können. Wir können also in der Formel 66) statt der Differentiale von $A_3 A_4 \dots A_\rho A'_3 A'_4 \dots A'_\rho$ wieder die von $a_3 a_4 \dots a_\rho a'_3 \dots a'_\rho$ einführen, was natürlich wieder bloß eine rein formelle Veränderung ist. Wir können ja unter dem Integralzeichen statt der Variablen, nach denen die Integration zu geschehen hat, beliebige andere Functionen derselben einführen, folglich auch, wenn wir wollen, diejenigen, welche uns früher $a_3 a_4 \dots$ durch $A_3 A_4 \dots$ ausdrückten. Dadurch geht die Gleichung 66) über in

$$\frac{dE}{dt} = \iint \dots \log \Phi[\varphi\varphi' - \Phi\Phi'] P_5 da_1 da_2 \dots da'_\rho dA_1 dA_2 dA'_1 dA'_2,$$

oder wegen der Gleichung 59) in

$$\frac{dE}{dt} = \iint \dots \log \Phi[\varphi\varphi' - \Phi\Phi'] p da_1 da_2 \dots da'_\rho dA_1 dA_2 dA'_1 dA'_2. \quad (67)$$

Die Integrationen sind in allen diesen Formeln über alle möglichen Werthe der Variablen zu erstrecken. Vertauschen wir hier endlich wieder $a_1 a_2 \dots A_2$ mit $a'_1 a'_2 \dots A'_2$, so ergibt sich

$$\frac{dE}{dt} = \iint \dots \log \Phi' \cdot [\varphi\varphi' - \Phi\Phi'] p da_1 da_2 \dots da'_\rho dA_1 dA_2 dA'_1 dA'_2. \quad (68)$$

Addiren wir nun die Gleichungen 64), 65), 67) und 68) und dividiren durch 4, so bekommen wir

$$\frac{dE}{dt} = \frac{1}{4} \iint \dots \log \left(\frac{\varphi\varphi'}{\Phi\Phi'} \right) \cdot [\Phi\Phi' - \varphi\varphi'] p da_1 da_2 \dots dA'_2.$$

Da nun p immer positiv ist, so folgt aus diesem Ausdrucke sofort wieder, dass $\frac{dE}{dt}$ niemals positiv sein kann, also E selbst

nur abnehmen oder constant bleiben kann. Letzteres kann nur der Fall sein, wenn der Ausdruck in der eckigen Klammer also

$$\varphi(t, a_1, a_2 \dots a_\rho) \cdot \varphi(t a'_1 a'_2 \dots a'_\rho) - \varphi(t A_1 A_2 \dots A_\rho) \cdot \varphi(t A'_1 A'_2 \dots A'_\rho) \quad (69)$$

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

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

$$a_1 = b_1 \varepsilon, a_2 = b_2 \varepsilon \dots a'_\rho = b'_\rho \varepsilon, A_1 = B_1 \varepsilon \dots,$$

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

$$\varphi(t, a_1, a_2 \dots) = w_{b_1 b_2 \dots} \int s dx = v_{b_1 b_2 \dots} \varepsilon^{\rho+4} p = D_{B_1 B_2 \dots B'_1 B'_2 \dots}^{b_1 b_2 \dots b'_1 b'_2 \dots}$$

Da p von allen Variablen abhängt, so müssen ihm $2\rho+4$ Indices gegeben werden; die übrigen Indices wurden ihm der Symmetrie wegen beigeftigt. Die v sind Constanten, deren Werth im Allgemeinen von den Indices abhängt; die w sind Functionen der Zeit. Das System der gewöhnlichen Differentialgleichungen, welche dann an die Stelle der Gleichung (64) treten, ist dann folgendes:

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

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

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

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

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

niemals positiv sein kann. Die Summation in diesem letzten Ausdrucke ist über alle möglichen Werthe von $b_1 b_2 \dots b'_\rho$ zu erstrecken. Diese Grösse nimmt also beständig ab, bis

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

ist für alle möglichen Werthe von $b_1 b_2 \dots b'_\rho$ und für alle mit diesen vereinbaren Werthe von $B_1 B_2 B'_1 B'_2$. Denn D kann für keine Gruppe von Indices, der mögliche Zustände der Moleküle entsprechen, gleich Null werden. Es müsste ja sonst ein Zusammenstoss die Wahrscheinlichkeit Null haben. Die durch die Gleichung 63) gegebene Grösse E können wir noch etwas anders schreiben. Wir sahen, dass

$$f(t a_1 a_2 \dots) da_1 da_2 \dots da_\rho \int \frac{sdv}{sdv} = \varphi(t a_1 a_2 \dots a_\rho) da_1 da_2 \dots da_\rho \cdot sdv$$

zur Zeit t die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit ist, für welche die Bedingungen B) und D) erfüllt sind. Führen wir statt der Differentiale von $a_1 a_2 \dots a_\rho$ die von $\xi_1 \tau_1 \dots \zeta_{r-1} u_1 v_2 \dots w_r$ ein, so geht dieser Ausdruck über in

$$\varphi(t a_1 a_2 \dots a_\rho) d\xi_1 d\tau_1 \dots d\zeta_{r-1} du_1 \dots dw_r$$

Denken wir uns jetzt wieder $a_1 a_2 \dots a_\rho$ durch $\xi_1 \tau_1 \dots w_r$ ausgedrückt, so wird φ eine Function der letzten Variablen. Es gehe $\varphi(t a_1 a_2 \dots a_\rho)$ in $F(t, \xi_1, \tau_2 \dots w_r)$ über, so dass also

$$F \cdot d\xi_1 d\tau_1 \dots d\zeta_{r-1} du_1 \dots dw_r$$

die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit ist, für welche

ξ_1 zwischen ξ_1 und $\xi_1 + d\xi \dots w_r$ zwischen w_r und $w_r + dw_r$

liegt. Den Ausdruck für E können wir dann schreiben

$$E = \iint \dots F \log F sdv da_1 da_2 \dots da_\rho,$$

oder wenn wir auch die Differentiale von $\xi_1, \tau_1 \dots w_r$ einführen

$$E = \iint \dots F \log F d\xi_1 d\tau_1 \dots d\xi_{r-1} du_1 \dots dw_r. \quad (71)$$

Ich bemerke noch, dass die Rechnung in derselben Weise geführt werden kann, wenn im Raume R mehrere Gattungen von Molekülen vorhanden sind. Bezeichnen wir die entsprechenden Grössen für die zweite Gattung von Molekülen durch Beifügung eines Sternes u. s. w.; so kann dann die Grösse

$$E = \iint \dots F \log F d\xi_1 d\tau_1 \dots dw_{r+} + \iint \dots F^* \log F^* d\xi_1^* d\tau_1^* \dots dw_r^* +$$

u. s. w. niemals zunehmen.

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

Im vorigen Abschnitte machte ich die Annahme, dass jedes Molekül von einem Zusammenstosse bis zum nächsten sehr viele Schwingungen macht. Es lässt sich jedoch auch, wenn dies nicht der Fall ist, mit Leichtigkeit beweisen, dass die durch die Gleichung 71) definirte Grösse E nicht zunehmen kann. Es ist hier bequemer, wenn wir die Zahl der Moleküle in der Volumeinheit, für welche zur Zeit t die Variablen $\xi_1, \tau_1 \dots w_r$ zwischen den Grenzen

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

liegen, mit $f(t, \xi_1, \tau_1 \dots w_r) d\xi_1 d\tau_1 \dots dw_r$ bezeichnen; f sei also jetzt dieselbe Function, welche im vorigen Abschnitte F hiess. Es kann zunächst bewiesen werden, dass die Grösse E durch die innere Bewegung der Atome in den Molekülen nicht verändert wird, dass sie also constant bleibe, wenn die Moleküle nicht unter einander zusammenstiessen. Es wären dann die Variablen $\xi_1, \tau_1 \dots w_r$ durch die Differentialgleichungen bestimmt, welche wir die Bewegungsgleichungen eines Moleküls genannt haben. In Folge dieser Gleichungen sollen zur Zeit $t + \delta t$ die Variablen für diese und nur diese Moleküle, für die sie zur Zeit t zwischen den Grenzen L) lagen, zwischen folgenden Grenzen liegen:

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

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

$$d\xi'_1 dr'_1 \dots dw'_r = d\xi_1 dr_1 \dots dw_r \text{ } ^1.$$

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

$$f(t + \delta t, \xi'_1 \dots w'_r) d\xi'_1 \dots dw'_r;$$

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

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

Es wäre also

$$f(t + \delta t, \xi'_1 \dots w'_r) d\xi'_1 \dots dw'_r = f(t, \xi_1 \dots w_r) d\xi_1 \dots dw_r.$$

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

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

also auch

$$f' \log f' d\xi'_1 dr'_1 \dots dw'_r = f \log f d\xi_1 \dots dw_r, \quad (73)$$

wenn wir f für $f(t, \xi_1 \dots w_r)$; f' für $f(t + \delta t, \xi'_1 \dots w'_r)$ schreiben. Da die Gleichung 73) für jedes System von Differentialen besteht, so erhalten wir auch gleiche Ausdrücke, wenn wir beiderseits

¹ Wenn man mit endlichen Grössen rechnen will, lautet diese Gleichung

$$\lim \frac{d\xi'_1 dr'_1 \dots dw'_r}{\delta t d\xi_1 dr_1 \dots dw_r} = 1.$$

über alle möglichen Werthe der Variablen integrieren. Es ist also

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

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

$$\iint \dots f(t+\delta t, \xi_1 \dots w_r) \log f(t+\delta t, \xi_1 \dots w_r) d\xi_1 \dots dw_r = \\ \iint \dots f \log f d\xi_1 \dots dw_r.$$

Hier ist die Grösse rechts der Werth des E zur Zeit $t+\delta t$, die links der Werth des E zur Zeit t . Beide sind also gleich. Die Grösse E würde also ihren Werth gar nicht ändern, wenn sich die Atome der Moleküle ihren Bewegungsgleichungen gemäss bewegten, ohne dass die Moleküle unter einander zusammenstiessen. Es handelt sich noch darum, zu finden, um wie viel sich die Grösse E in Folge der Zusammenstösse verändert. Wenn dann δt sehr klein genommen wird, so ist die Gesamtveränderung der Grösse E die Summe der Einzelveränderungen. Bezeichnen wir den Zuwachs, welchen E durch die Zusammenstösse erfährt, mit δE , so ist zunächst

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

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

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

ist. Ein Molekül hat den Zustand L), ist dabei ein abgekürzter Ausdruck statt des längeren: Die den Zustand bestimmenden Variablen $\xi_1 \eta_1 \dots w_r$ liegen für dieses Molekül zwischen den Grenzen L). Ich nehme wieder an, der Zusammenstoss zweier

Moleküle beginne, wenn die Schwerpunkte derselben in die Distanz l gelangen. Der Winkel zwischen der Verbindungslinie beider Schwerpunkte und der x -Axe heisse wieder \mathfrak{S} , der zwischen der xy -Ebene und einer parallel jener Verbindungslinie durch die x -Axe gelegten Ebene ω . Dann ist die Zahl der Zusammenstösse in der Volumeinheit während der Zeit δt , für welche im Momente des Beginnes die Variablen \mathfrak{S} und ω

$$\text{zwischen } \mathfrak{S} \text{ und } \mathfrak{S}+d\mathfrak{S}, \omega \text{ und } \omega+d\omega, \quad \text{N)}$$

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

$$\xi'_1 \text{ und } \xi'_1+d\xi'_1 \dots w'_r \text{ und } w'_r+dw'_r \quad \text{P)}$$

liegen,

$$f d\xi_1 \dots dw_r f' d\xi'_1 \dots dw'_r g l^2 \sin \mathfrak{S} d\mathfrak{S} d\omega \delta t,$$

wobei g die relative Geschwindigkeit der Schwerpunkte der Moleküle ist. Für alle diese und nur diese Moleküle sollen im Momente des Endes des Stosses \mathfrak{S} und ω zwischen den Grenzen

$$\Theta \text{ und } \Theta+d\Theta, \Omega \text{ und } \Omega+d\Omega, \quad \text{N}^*)$$

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

$$\Xi_1 \text{ und } \Xi_1+d\Xi_1 \dots W_r \text{ und } W_r+dW_r, \quad \text{L}^*)$$

für das andere aber zwischen den Grenzen

$$\Xi'_1 \text{ und } \Xi'_1+d\Xi'_1 \dots W'_r \text{ und } W'_r+dW'_r \quad \text{P}^*)$$

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

$$\delta n = f d\xi_1 \dots dw_r \delta t \iint f' d\xi'_1 \dots dw'_r g l^2 \sin \mathfrak{S} d\mathfrak{S} d\omega$$

Moleküle den Zustand L), wobei wieder die Integrationen über alle möglichen Werthe der Differentiale zu erstrecken sind. Die Anzahl der Zusammenstösse, welche während der Zeit δt in der

Volumeneinheit so geschehen, dass im Momente ihres Beginnes die Variablen zwischen den Grenzen L*), N*) und P*) liegen, ist

$$\partial v = F d\xi_1 \dots dW_r F' d\xi'_1 \dots dW'_r G l^2 \sin \Theta d\Theta d\Omega \delta t. \quad (76)$$

Für alle diese Zusammenstösse liegen die Variablen im Momente des Endes zwischen den Grenzen L), N) und P), weil diese Zusammenstösse gerade umgekehrt wie die früher betrachteten verlaufen¹. Da die Variablen

$$\xi_1 \dots w_r, \xi'_1 \dots w'_r, \mathcal{S}, \omega \quad R)$$

Functionen von

$$\xi_1 \dots w_r, \xi'_1 \dots w'_r, \mathcal{S}, \omega \quad Q)$$

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

$$G \sin \Theta d\xi_1 \dots dW'_r d\Theta d\Omega = g \sin \mathcal{S} d\xi_1 \dots dw'_r d\mathcal{S} d\omega,$$

wie aus dem allgemeinen Theoreme folgt, das ich im 2. Abschnitte meiner Abhandlung „Über das Wärmegleichgewicht zwischen mehratomigen Gasmolekülen“ bewiesen habe. In Folge dessen wird

$$\partial v = FF' d\xi_1 \dots dw'_r \sin \mathcal{S} g l^2 d\mathcal{S} d\omega \delta t. \quad (77)$$

Im Obigen wurde F, F', f' für $f(t, \xi_1 \dots W)$, $f(t, \xi'_1 \dots W'_r)$, $f(t, \xi_1 \dots w'_r)$ geschrieben. G ist die Grösse, die man erhält, wenn man in g die Variablen Q) mit den Variablen R) vertauscht. Im Ausdrucke 77) hat man sich überall die Variablen R) als Functionen der Variablen Q) ausgedrückt zu denken. Integriren wir denselben bezüglich $\xi'_1 \dots w'_r, \mathcal{S}, \omega$ über alle möglichen Werthe, so erhalten wir die Zahl aller Moleküle, welche in der Volumeneinheit während der Zeiteinheit durch die Zusammenstösse den

¹ Natürlich sind beim Vergleich des Endzustandes eines Zusammenstosses mit dem Anfangszustande eines anderen die Plätze der Schwerpunkte beider Moleküle zu vertauschen, weil sich dieselben zu Anfang gegen einander, zu Ende aber von einander bewegen.

Zustand L) gewinnen, also die Zahl, die schon früher mit δN bezeichnet wurde. Es ist also

$$\delta N = d\xi_1 \dots dw_r \delta t \iint \dots FF' gl^2 \sin \mathcal{S} d\xi'_1 \dots dw'_r d\mathcal{S} d\omega.$$

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

$$\delta f = \delta t \iint \dots (FF' - ff') gl^2 \sin \mathcal{S} d\xi'_1 \dots dw'_r d\mathcal{S} d\omega,$$

und wenn wir dies in die Gleichung 74) substituiren,

$$\delta E = \delta t \iint \dots \log f (FF' - ff') gl^2 \sin \mathcal{S} d\xi_1 \dots dw_r d\xi'_1 \dots dw'_r d\mathcal{S} d\omega.$$

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

$$\delta E = \delta t \iint \dots \log f' (FF' - ff') gl^2 \sin \mathcal{S} d\xi_1 \dots dw_r d\xi'_1 \dots dw'_r d\mathcal{S} d\omega.$$

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

$$\delta E = -\delta t \iint \dots \log F (FF' - ff') gl^2 \sin \mathcal{S} d\xi_1 \dots dw'_r d\mathcal{S} d\omega$$

$$\delta E = -\delta t \iint \dots \log F' (FF' - ff') gl^2 \sin \mathcal{S} d\xi_1 \dots dw_r d\mathcal{S} d\omega.$$

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

$$\delta E = \frac{1}{4} \delta t \iint \dots \log \left(\frac{ff'}{FF'} \right) \cdot (FF' - ff') gl^2 \sin \mathcal{S} d\xi_1 \dots dw_r d\mathcal{S} d\omega,$$

woraus wieder ersichtlich ist, dass die Grösse E durch die Zusammenstösse nur abnehmen kann, und da sie durch die Bewegung der Atome in den Molekülen nicht verändert wird, so folgt, dass sie auch im Ganzen nur abnehmen kann.

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

$$f(t, x, y, z, \xi_1, v_1, \dots, w_r) dx dy dz d\xi_1 \dots dw_r$$

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

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

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

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

liegen und setzen

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

so kann genau wie früher bewiesen werden, dass sich die Grösse E durch die Bewegung der materiellen Punkte der

Systeme nicht ändert, so lange zwischen denselben nur die inneren Kräfte des betreffenden Systems thätig sind. Es soll nun auch zwischen den materiellen Punkten verschiedener Systeme Wechselwirkung stattfinden, und zwar soll die zwischen je zwei Punkten thätige Kraft Function ihrer Entfernung sein und in der Richtung ihrer Verbindungslinie wirken. Die Bedingungen, wann die Wechselwirkung zweier verschiedener Systeme beginnt, sollen so sein, dass niemals (oder doch nur höchst selten) drei Systeme gleichzeitig in Wechselwirkung kommen. Sonst aber können sie beliebig sein. (Es kann, um ein Beispiel zu geben, die Wechselwirkung zweier Systeme eintreten, so oft ein materieller Punkt des einen irgend einem des andern ungewöhnlich nahe kommt.) Die Anzahl der Paare von Systemen, welche während der Zeit δt so in Wechselwirkung kommen, dass im Momente des Beginnes der Wechselwirkung die den Zustand bestimmenden Variabeln für das eine System zwischen den Grenzen S), für das andere aber zwischen den Grenzen

$$x'_1 \text{ und } x'_1 + dx'_1 \dots w'_r \text{ und } w'_r + dw'_r$$

liegen, ist dann wieder

$$f(t, x_1 \dots w_r) f(t, x'_1 \dots w'_r) dx_1 \dots dw_r dx'_1 \dots dw'_r \delta t \cdot \varphi. \quad 80)$$

φ ist eine Function der relativen Lage und der Geschwindigkeiten der Atome beider Systeme. Berücksichtigt man, dass diese Function wieder die allgemeine durch die Gleichung 19) meiner Abhandlung „Über das Wärmegleichgewicht mehratomiger Gasmoleküle“ ausgedrückte Eigenschaft besitzen muss, so kann man ganz wie früher beweisen, dass die Grösse E durch die Wechselwirkung der verschiedenen Systeme nur abnehmen kann. Der Beweis kann auch geführt werden, wenn nicht alle Systeme gleich beschaffen sind, sondern wenn sie zwei oder mehreren Gattungen angehören, aber von jeder Gattung sehr viele Individuen vorhanden sind. (Man übersieht sofort, dass ein Gemisch von Gasmolekülen mit ungleichförmiger Geschwindigkeitsvertheilung nur ein specieller Fall hievon ist.) Wenn die Kraftfunction den Werth gz hat, findet man für einatomige Gasmoleküle $f = Ae^{-h(gz + \frac{mc^2}{2})}$. Die bekannten Formeln für das

barometrische Höhenmesser, sowie alle aerostatischen erweisen sich also ebenfalls als specielle Fälle der Formeln für das Wärmegleichgewicht.

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

Wir haben bewiesen, dass für mehratomige Gasmoleküle im Falle des Gleichgewichts der lebendigen Kraft der Ausdruck 69) verschwinden muss, dass also für dasselbe

$$\varphi(a_1, a_2 \dots) \varphi(a'_1, a'_2 \dots) - \varphi(A_1, A_2 \dots) \varphi(A'_1, A'_2 \dots) = 0 \quad 81)$$

sein muss für alle möglichen Werthe der Variablen

$$a_1 a_2 \dots a'_1 a'_2 \dots A_1 A_2 \dots A'_1 A'_2 \dots A_p \quad 82)$$

Es handelt sich noch darum, eine Function φ zu finden, welche diese Gleichung erfüllt. Es ist klar, dass, wenn λ die gesammte in einem Moleküle enthaltene lebendige Kraft und Arbeit, A und h Constanten sind, der Werth $\varphi = Ae^{-h\lambda}$ nothwendig die Gleichung 81) erfüllt. Es ist dies die Lösung des Problems, welche ich schon in der Abhandlung „Über das Wärmegleichgewicht mehratomiger Gasmoleküle“ fand. Allein es wäre noch der Beweis zu liefern, dass dies die einzig mögliche Lösung der Gleichung 81) ist. Während dieser Beweis für einatomige Gasmoleküle der allerleichteste Schritt ist, so ist er hier unstreitig der schwierigste, da es hier nicht möglich ist, die verschiedenen Gleichungen, welche die Werthe der Variablen vor und nach dem Stosse mit einander verbinden, wirklich allgemein anzugeben. Doch lässt sich wenigstens für zweiatomige Moleküle unter Voraussetzung einer bestimmten Art der Wechselwirkung der Moleküle während des Zusammenstosses beweisen, dass es die einzig mögliche Lösung ist. Nehmen wir an, jedes Molekül bestehe aus zwei Atomen. r sei ihre Distanz, $\frac{m}{2} \chi'(r)$ die Kraft, mit der sie sich anziehen, wenn das Molekül mit keinem anderen im Zusammenstosse begriffen ist, so dass

$\frac{m}{2}\chi(r)$ die Kraftfunction ist. Damit die Formeln nicht zu weitläufig werden, nehme ich an, dass alle Atome gleiche Massen haben (der allgemeinere Fall kann dann sofort in ganz analoger Weise berechnet werden). Die Summe des Werthes der Kraftfunction und der lebendigen Kraft beider Atome eines Moleküls bleibt von einem Zusammenstosse bis zum nächsten constant. Bezeichnen wir die Grösse, welche man erhält, wenn man diese Summe mit der halben Masse eines Atoms dividirt, mit a , das vierfache Geschwindigkeitsquadrat des Schwerpunktes des Moleküls mit b , und den vierfachen Flächenraum, den der vom Schwerpunkte zu einem Atome gezogene Radiusvector in der Zeiteinheit zurücklegt, mit c , so sind a, b, c die einzigen die Natur der Atombahn bestimmenden Integrationsconstanten. Die übrigen bestimmen blos deren Lage im Raume. Man kann durch die Verbindungslinie der beiden Moleküle eine Ebene so legen, dass die Geschwindigkeitscomponente w senkrecht zu dieser Ebene für beide Atome gleich ist. Diese Ebene soll die Bahnebene heissen. α sei ihr Winkel mit irgend einer fixen Ebene, β der Winkel zwischen ihrer Durchschnittslinie mit der fixen Ebene und einer in der fixen Ebene gezogenen fixen Geraden. γ sei der Winkel, welchen diejenige Geschwindigkeitscomponente des Schwerpunktes des Moleküls, welche parallel der Bahnebene ist, δ der Winkel, welchen die Apsidenlinie der Bahncurve der Atome bei ihrer Bewegung um den Schwerpunkt mit der Durchschnittslinie der Bahnebene und der fixen Ebene einschliessen. Das Gas sei nach allen Richtungen gleich beschaffen; von einem Zusammenstosse eines Moleküls bis zum nächsten sollen sehr viele Maxima und Minima der Entfernung seiner Atome (Apsidenstellungen) eintreten. Endlich soll der Winkel zweier sich folgender Apsidenlinien in keinem rationalen Verhältnisse zu π stehen (mit Ausnahme unendlich weniger specieller Bahnformen). Dann sind $a, b, c, w, \alpha, \beta, \gamma, \delta$ die im vorigen Abschnitte mit a_1, a_2, \dots, a_ρ bezeichneten Integrationsconstanten, r ist gleich 2, $\rho = 6r - 4 = 8$, die Grösse $\varphi(a_1, a_2, \dots, a_\rho) da_1 \dots da_\rho$ muss dann die Form

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

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

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

Wir wollen noch eine specielle Annahme über die Wechselwirkung zweier Moleküle während des Zusammenstosses machen. Der Stoss zweier Moleküle soll darin bestehen, dass ein Atom des einen Moleküls sich mit einem des andern wie elastische Kugeln stösst. (Wir bezeichnen die zusammenstossenden Atome als die ersten der betreffenden Moleküle.) Legen wir jetzt parallel der Verbindungslinie der Centra der stossenden Atome im Momente des Stosses eine fixe x -Axe (jene Verbindungslinie soll in die Bahnebene fallen) und senkrecht darauf aber parallel der Bahnebene eine fixe y -Axe. Im Momente des Beginnes des Zusammenstosses seien u , v die Geschwindigkeitscomponenten des ersten Atoms des ersten der beiden stossenden Moleküle in der Richtung dieser beiden Coordinatenachsen; ξ , η die Coordinaten desselben bezüglich eines Systems, das seinen Ursprung im Schwerpunkte des Moleküls hat, und dessen Axen parallel unseren fixen sind. u_1 , v_1 seien die Geschwindigkeitscomponenten des zweiten Atoms des ersten Moleküls. Die Bezeichnung der auf das andere Molekül und auf den Moment des Endes des Zusammenstosses bezüglichen Grössen leiten wir hieraus in der immer gebrauchten Weise ab. Dann ist

$$\begin{aligned} a &= u^2 + v^2 + u_1^2 + v_1^2 + 2w^2 + \chi \\ b &= (u + u_1)^2 + (v + v_1)^2 + 4w^2 \\ a' &= u'^2 + v'^2 + u_1'^2 + v_1'^2 + 2w'^2 + \chi' \\ b' &= (u' + u_1')^2 + (v' + v_1')^2 + 4w'^2 \end{aligned} \quad 84)$$

Durch den Zusammenstoss kehren sich blos die x -Componenten der Geschwindigkeit der stossenden Atome um; es ist also $U=u'$, $U'=u$; alle anderen grossen Buchstaben haben denselben Werth wie die entsprechenden kleinen. Es ist also

$$\begin{aligned} A &= u^2+v^2 + u_1^2+v_1^2 -2w-\chi \\ B &= (u'+u_1)^2+(v+v_1)^2+4w^2 \\ A' &= u^2+v^2 + u_1'^2+v_1'^2 +2w'^2+\chi' \\ B' &= (u+u_1')^2+(v'+v_1')^2+4w'^2 \end{aligned} \tag{85}$$

Wir wollen nun zeigen, dass, wenn beliebige Werthe der Grössen

$$a, b, c, a', b', c', w, w' \tag{86}$$

gegeben sind, diejenigen von den den Zustand des Systems im Momente des Beginnes des Zusammenstosses definirenden Grössen $u, v, \xi \dots$, welche hiedurch noch nicht bestimmt sind, immer so gewählt werden können, dass gegebene Werthe von

$$A, B, C, A', B', C' \tag{87}$$

nach dem Stosse zum Vorschein kommen, wenn nur die Grössen 86) und 87) die einzige Bedingung

$$a+a'=A+A', \tag{88}$$

also die Gleichung der lebendigen Kraft erfüllen, dass also zwischen den Grössen 86) und 87) keine andere als diese Gleichung besteht.

Setzen wir zur Abkürzung

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

so sind g und g' ebenfalls gegebene Grössen.

Wir finden

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

daraus

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

und folglich

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

$$b' - B' = \left(u - \frac{g}{2u_1} - \frac{g'}{g} u_1\right)^2 - \left(u - \frac{g'}{g} u_1\right)^2.$$

Aus den beiden letzten Gleichungen folgt

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

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

$$c = \xi(v - v_1) - \eta(u - u_1), \quad c' = \xi'(v' - v'_1) - \eta'(u' - u'_1) \quad (91)$$

$$C = \xi(v - v_1) - \eta(u' - u_1), \quad C' = \xi'(v' - v'_1) - \eta'(u - u'_1),$$

woraus folgt

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

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

$$v^2 + v_1^2 = a - u^2 - u_1^2 - 2w^2 - \chi$$

$$(v + v_1)^2 = b - (u + u_1)^2 - 4w^2 \quad (92)$$

$$v - v_1 = \frac{1}{\xi} [c + \eta(u - u_1)]$$

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

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

$$a, b, c, w, u', b', c', w', A, B, C, A', B', C' \quad T) \tag{94}$$

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

Indem wir als sehr wahrscheinlich annehmen, dass für den Fall des Wärmegleichgewichts die Function φ immer die Form $Ae^{-h\lambda}$ haben muss, können wir jetzt die Grösse E für Körper berechnen, zwischen deren Atomen sich bereits das Wärmegleichgewicht hergestellt hat. Als den allgemein giltigen Werth für E (aus dem nicht gewisse, wegen der speciellen Natur des Problems constante Grössen weggelassen wurden) bezeichneten wir den Werth 79).

Würden wir denselben als Entropie bezeichnen, so hätte dies jedoch den Ubelstand, dass die Gesamtentropie zweier Körper durch eine Constante von der Summe der Entropie beider einzelnen verschieden wäre. Wir betrachten daher lieber folgenden, nur durch eine Constante vom Ausdrucke 79) verschiedenen :

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

Hiebei ist N die gesammte Zahl der Moleküle des Gases, $f dx_1 \dots dw_r$ die Zahl derjenigen, für welche $x_1, y_1 \dots w_r$ zwischen den Grenzen

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

liegen. Setzen wir

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

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

Es wird dann

$$E^* = N \iint f^* \log f^* ds d\sigma. \quad \text{94)}$$

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

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

daher

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

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

$$f^* = A e^{-h(\chi + \Sigma \frac{mc^2}{2})},$$

wobei χ die Kraftfunction, $\Sigma \frac{mc^2}{2}$ die gesammte lebendige Kraft eines Moleküls ist. Dabei ist wegen $\iint f^* ds d\sigma = 1$

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

Man findet also

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

Um die Beziehung der Grösse E^* zum zweiten Hauptsatze in der Form $\int \frac{dQ}{T} < 0$ zu erkennen, wollen wir uns unter einem System von r materiellen Punkten, wie wir es bis jetzt betrachteten, nicht ein Gasmolekül, sondern einen ganzen Körper vorstellen. (Wir wollen ihn das System A nennen.) Mit ihm sei während einer gewissen Zeit ein zweites System (B) materieller Punkte, also ein zweiter Körper in Wechselwirkung. Die beiden Körper können von gleicher oder verschiedener Beschaffenheit sein. Theoretisch wird der Effect der Wechselwirkung nicht blos von der Art und Weise der Einwirkung, sondern auch von den Phasen abhängen, in denen sich beide Körper im Momente des Beginnes der Wechselwirkung befinden. Hievon ist nun erfahrungsmässig nichts zu merken, was zweifellos daher rührt, dass der Effect der Phase durch die grosse Anzahl der in Wechselwirkung tretenden Moleküle compensirt wird. (Eine ähnliche Ansicht hat bereits Clausius unlängst ausgesprochen.) Um den Effect der Phase zu eliminiren, wollen wir statt eines Systems A) sehr viele (N), gleichbeschaffene, aber in verschiedenen Phasen befindliche, betrachten, die übrigens unter einander in gar keiner Wechselwirkung stehen sollen. $f(t, x_1 \dots w_r) ds d\sigma$ sei wieder

die Zahl der Systeme mit dem Zustande S , und wir setzen $\frac{f}{N}$ gleich f^* . Auch von der Gattung (B) seien sehr viele Systeme vorhanden. Eine der Function f analoge Bedeutung für dieselben habe die Function f' ($t x'_1 \dots w'_r$). Die Functionen f^* und f' können auch discontinuirlich sein, so dass sie nur, wenn die Variablen sehr nahe gewissen durch eine oder mehrere Gleichungen verbundenen Werthen liegen, gross, sonst aber verschwindend sind. Als diese Gleichungen können diejenigen gewählt werden, die den äusseren sichtbaren Bewegungszustand des Körpers und die in ihm enthaltene lebendige Kraft charakterisiren, wobei zu beachten ist, dass lebendige Kraft sichtbarer Bewegung in ihrer Vertheilung an die Atome so weit von der schliesslich sich bildenden stationären Vertheilung abweicht, dass sie Unendliches in E^* liefert, weshalb sie auch beim zweiten Hauptsatze als Wärme von unendlicher Temperatur zählt. Auf jedes der Systeme A) soll eines der Systeme B) wirken, und zwar soll der Beginn der Wechselwirkung mit den verschiedensten Phasen zusammenfallen. Alle Effecte, welche nicht von der Phase abhängen, müssen dann gerade so ausfallen, als ob nur ein System A) auf ein System B) in einer beliebigen Phase wirkte, und wir wissen, dass die Wärmeerscheinungen in der That nicht von der Phase abhängen. Die Function f kann dabei, sofern sie nicht durch die gesammte lebendige Kraft oder sichtbare Bewegung der Körper bedingt ist, beliebig gewählt werden. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein System A) mit dem Zustande S) mit einem Systeme B), dessen Zustand durch ganz analoge Bedingungen gegeben ist, in Wechselwirkung tritt, ist wieder durch einen der Formel 52) ganz analogen Ausdruck gegeben, woraus wie früher bewiesen werden kann, dass die Grösse E^* nur abnehmen kann. Nach lange fortgesetzter Wechselwirkung (für das Temperaturgleichgewicht) erlangt E^* sein Minimum, was eintritt, wenn allgemein $ff' = FF'$ ist. Wenn der Körper ruht, so ist die Lösung dieser Gleichung $f^* = Ae^{-h(\chi + \sum \frac{mc^2}{2})}$, wobei $f^* ds d\sigma$ die Wahrscheinlichkeit ist, dass ein System A) den Zustand S) hat. Die der Entropie aller N Systeme A) proportionale Grösse E ist wieder durch die Gleichung

chung 95) gegeben. Die Entropie eines einzigen Systems A) ist daher dem N ten Theil davon, also der Grösse

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

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