

## Werk

**Titel:** Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

**Jahr:** 1903

**Kollektion:** Mathematica

**Digitalisiert:** Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

**Werk Id:** PPN360709532

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

**LOG Id:** LOG\_0316

**LOG Titel:** D. Zweite Theorie Maxwells.

**LOG Typ:** chapter

## Übergeordnetes Werk

**Werk Id:** PPN360504019

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

## Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

## Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen  
Georg-August-Universität Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen  
Germany  
Email: [gdz@sub.uni-goettingen.de](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

## D. Zweite Theorie Maxwell's.

**22. Spätere Theorie Maxwell's, welche die Moleküle als Kraftzentra auffasst.** Von weit allgemeineren Gesichtspunkten ausgehend und in einer mathematisch viel befriedigenderen Form wurde die innere Reibung, Diffusion und Wärmeleitung der Gase in *Maxwell's* zweiter grosser gastheoretischer Arbeit<sup>104)</sup> behandelt. Ziemlich ausführliche Darstellungen dieser Behandlungsweise geben *Kirchhoff*<sup>105)</sup> und *Boltzmann*<sup>106)</sup>. Hier werden nicht mehr bloss einzelne typische Fälle dieser Vorgänge ausgewählt, sondern es wird ganz allgemein ein Gas betrachtet, in welchem die sichtbare Bewegung, Dichte, Temperatur u. s. w. zu Anfang in beliebig gegebener Weise von Punkt zu Punkt variabel ist, und es werden die Bewegungsgleichungen, sowie die Gleichungen für die Veränderung der übrigen Bestimmungsstücke des Gases in diesem allgemeinen Falle aus der Gastheorie entwickelt. In ähnlicher allgemeiner Weise wird das Problem der Diffusion behandelt. Dabei werden freilich auch gewisse Grössen als klein gegenüber andern vernachlässigt, aber es werden die verschiedenen Ordnungen der Kleinheit streng mathematisch definiert und immer nachgewiesen, dass die vernachlässigten Grössen wirklich von höherer Ordnung der Kleinheit sind, als die beibehaltenen.

Natürlich legt *Maxwell* wieder die schon in Nr. 12 skizzierte Voraussetzung seinen Rechnungen zu Grunde, der vom Gase eingenommene Raum lasse sich in Volumelemente zerlegen, welche so klein sind, dass innerhalb derselben der sinnlich erkennbare Zustand des Gases (Temperatur, Strömung, Mischungsverhältnis u. s. w.) als konstant betrachtet werden kann, und dass doch jedes Volumelement ausserordentlich viele Moleküle enthält, welche die verschiedensten Geschwindigkeiten haben. Er bezeichnet mit  $Q$  irgend eine Funktion der drei Geschwindigkeitskomponenten  $\xi, \eta, \zeta$  eines Moleküls. Er denkt sich den Mittelwert  $\bar{Q}$  dieser Funktion für alle Moleküle eines Volumelementes gebildet und berechnet die gesamte Veränderung dieses Mittelwertes während eines Zeitdifferentials. Diese Veränderung setzt sich aus vier Teilen zusammen, 1. die infolge der sichtbaren Bewegung des Gases, 2. die infolge der etwaigen Wirksamkeit äusserer Kräfte, 3. die infolge der Zusammenstösse der Moleküle des Gases unter einander, 4. die infolge der Zusammenstösse mit den Molekülen anderer etwa in demselben Raume vorhandener Gase. Die Berech-

104) *Maxwell*, Phil. Trans. 157; Phil. Mag (4) 35, p. 129 = Papers 2, p. 26.

105) *Kirchhoff*, Vorles. üb. mathem. Physik: Theorie der Wärme, 13 u. d. folg. Vorles.

106) *Boltzmann*, Gastheorie 1, p. 180.

nung dieser Veränderungen wird in ähnlicher Weise durchgeführt wie in Nr. 12 bei Entwicklung der Gleichung (21) die Veränderung von  $f$  und  $H$  berechnet wurde. Die Ausdrücke für die Veränderungen infolge der 3. und 4. Ursache vereinfachen sich ausserordentlich, wenn man die Moleküle nicht als elastische Kugeln betrachtet (was wir das alte Wirkungsgesetz nennen wollen), sondern als Kraftzentra, welche sich mit einer der 5. Potenz der Entfernung verkehrt proportionalen Kraft abstossen, was das neue *Maxwell'sche* Wirkungsgesetz heissen soll. *Maxwell* führt als Hauptgrund für die Einführung dieser Annahme an, dass sie die Reibungskonstante nicht wie die alte Theorie der Quadratwurzel, sondern der ersten Potenz der absoluten Temperatur proportional liefert, was mit einigen experimentellen Resultaten *Maxwell's* übereinstimmt. Das Resultat dieser Experimente wurde durch spätere Versuche anderer Physiker zwar nicht bestätigt, aber es ergab sich auch nicht eine Proportionalität mit der Quadratwurzel der absoluten Temperatur, sondern ein für verschiedene Gase in verschiedener Weise zwischen diesen beiden Grenzen liegendes Abhängigkeitsgesetz. Aus diesem Grunde dürfte die alte (freilich vielleicht anschaulichere) Vorstellung, dass sich die Moleküle wie elastische Kugeln verhalten, welche sicher auch nicht exakt das thatsächliche Verhalten der Moleküle ausdrückt, auch kaum eine wesentlich bessere Annäherung an die Wirklichkeit bieten als das neue *Maxwell'sche* Wirkungsgesetz. Letzteres hat aber vor allen andern Wirkungsgesetzen den Vorzug, dass sich unter seiner Annahme allein alle gastheoretischen Rechnungen leicht und bequem durchführen lassen.

Die Auffindung eines solchen Wirkungsgesetzes durch *Maxwell* ist aber um so wertvoller, als andere Wirkungsgesetze kaum qualitativ verschiedene numerische Resultate ergeben dürften.

Obwohl nach dem neuen *Maxwell'schen* Wirkungsgesetz die Abstossung zweier Moleküle selbst in beliebig grosser Entfernung nicht absolut gleich Null wird, so zeigt die Rechnung doch, dass nur, wenn sich zwei Moleküle ungewöhnlich nahe kommen, was wir einen Zusammenstoss nennen wollen, eine erhebliche Ablenkung von ihrer geradlinigen Bahn eintritt. Es findet dann eine gewöhnliche Zentralbewegung statt, deren Verlauf *Maxwell* leicht berechnet. Derselbe wird durch elliptische Funktionen dargestellt, deren zahlenmässige Auswertung jedoch nur zur Berechnung gewisser (hauptsächlich zweier) numerischer Konstanten<sup>106\*)</sup> erforderlich ist; im übrigen spielen sie in der Theorie keine Rolle.

106\*) Genauer als *Maxwell* berechnete *Nagaoka* diese beiden Konstanten Nature 69 (1903), p. 79.

**23. Anwendung der Kugelfunktionen.** Zur Klarlegung der *Maxwell'schen* Schlussweise mögen folgende Ausführungen dienen. Um Betrachtungen über das Verhalten von Gefässwänden zu umgehen, denken wir uns in einem unbegrenzten Raume ein einfaches Gas, auf welches keine äusseren Kräfte wirken. Die Geschwindigkeitsverteilung unter den Molekülen desselben soll nicht die dem Wärmegleichgewichte entsprechende sein, aber sie soll zu Anfang der Zeit und daher auch für alle folgenden Zeitpunkte an allen Stellen des Gases vollkommen gleich sein. Die in Nr. 12 eingeführte Funktion ( $f$ ) soll also unabhängig von  $x, y, z$ , aber für  $t = 0$  eine beliebig gegebene Funktion von  $\xi, \eta, \zeta$  sein. Dann erfährt der Mittelwert  $\bar{Q}$  der übrigens ebenfalls beliebig gegebenen oben mit  $Q$  bezeichneten Funktion durch die sichtbare Bewegung des Gases keine Veränderung, und es bleibt von den vier besprochenen Veränderungen, welche  $\bar{Q}$  während einer unendlich kleinen Zeit  $\delta t$  erfährt, nur die infolge der Zusammenstösse der Moleküle, die mit  $\delta\bar{Q}$  bezeichnet werden soll. *Maxwell* berechnet in den ersteren der zitierten Abhandlungen nur die Veränderungen, welche einige wenige ganz einfache Funktionen von  $\xi, \eta, \zeta$  in diesem Falle erfahren. In der zitierten letzten Abhandlung über diesen Gegenstand aber behandelt er dieses Problem allgemein und gelangt zu folgenden Resultaten, welche natürlich nur für das von ihm angenommene Wirkungsgesetz der Moleküle giltig sind.

1) Wenn  $Q$  irgend eine ganze Kugelfunktion von  $\xi, \eta, \zeta$  ist, so ist  $\delta\bar{Q}/\delta t$  immer gleich dem negativen Produkte von  $\bar{Q} - \bar{Q}_0$  und einem Koeffizienten, der für alle Kugelfunktionen gleicher Ordnung denselben Wert hat und den *Maxwell* den Modulus der Relaxationszeit für die betreffende Kugelfunktion nennt.  $\bar{Q}_0$  ist dabei der dem Wärmegleichgewichte entsprechende Wert von  $\bar{Q}$ . Dasselbe gilt, wenn  $Q$  ein Produkt ist, dessen sämtliche Faktoren Kugelfunktionen sind, und auch wenn dazu noch ein Faktor tritt, der gleich einer ganzen Potenz von  $\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$  ist.

2) Wenn  $Q$  eine andere ganze Funktion ist, so wird der Ausdruck für  $\delta\bar{Q}/\delta t$  komplizierter und man findet ihn am einfachsten, indem man  $Q$  in eine Summe von Gliedern zerlegt, von denen jedes keinen andern Faktor als Kugelfunktionen oder eine Potenz von  $\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$  enthält.

3) Der numerische Wert des Moduls der Relaxationszeit kann durch mechanische Quadraturen mittels der besprochenen elliptischen Integrale bestimmt werden, welche den Verlauf der Zentralbewegung beim Zusammenstosse zweier Moleküle bestimmen, und es ist die einzige in der ganzen Theorie vorkommende Grösse, welche von dieser Zentralbewegung abhängt.

Er ist stets enorm gross, so dass  $\bar{Q}$  durch die Zusammenstösse jedes Mal ausserordentlich rasch dem Werte  $\bar{Q}_0$  nahe gebracht wird. Wenn daher in einem Gase sichtbare Bewegungen, Wärmeleitung oder Diffusion stattfinden und sich die sichtbare Geschwindigkeit, die Temperatur oder das Mischungsverhältnis der Gase nicht enorm rapid von Punkt zu Punkt ändert, so wird stets der Mittelwert einer beliebigen Grösse  $Q$  nur wenig von  $\bar{Q}_0$  entfernt sein, da er durch die Zusammenstösse fortwährend wieder sehr nahe an  $\bar{Q}_0$  gebracht wird. Wenn später von sehr kleinen Gliedern und ihrer Grössenordnung gesprochen wird, so ist dieselbe immer in bezug auf Grössen von der Form  $\bar{Q} - \bar{Q}_0$  zu verstehen.

**24. Hydrodynamische Gleichungen ohne Reibung.** *Maxwell* berechnet ferner die Veränderungen von  $\bar{Q}$  infolge der sichtbaren Bewegung des Gases und infolge der Wirksamkeit äusserer Kräfte und erhält so die allgemeine Gleichung für die Veränderung dieser Grösse. Die Anwendungen ergeben sich durch Spezialisierung der Funktion  $Q$ .

Indem *Maxwell* zuerst für  $Q$  eine Konstante, etwa die Masse  $m$  eines Moleküls setzt, geht die besprochene allgemeine Gleichung über in die Gleichung, welche in der Hydrodynamik unter dem Namen der Kontinuitätsgleichung bekannt ist, und welche noch vollkommen streng ohne alle Vernachlässigung gilt. Mit ihrer Hilfe wird die allgemeine Gleichung etwas vereinfacht.

Hierauf setzt *Maxwell*  $Q$  gleich einer linearen Funktion von  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ , etwa gleich der in einer der Koordinatenrichtungen geschätzten Bewegungsgrösse  $m\xi$ ,  $m\eta$ ,  $m\zeta$  eines Moleküls. Er erhält in dieser Weise für ein einfaches Gas nur die hydrostatischen Gleichungen, und zwar wieder ohne irgend welche Vernachlässigungen, für ein Gemisch zweier Gase aber die Grundgleichungen der Diffusion. Im letztern Falle jedoch treten Glieder von immer höher und höher werdender Grössenordnung in dem soeben definierten Sinne auf. Bleibt man bei den Gliedern erster Ordnung stehen, so findet man, dass die Anwesenheit des andern Gases bloss den Effekt hat, dass jedes Gas bei seinem Fortwandern einen der relativen Geschwindigkeit gegen das andere Gas proportionalen Widerstand erfährt. Hieraus folgen dann die gewöhnlichen Diffusionsgesetze. Der Diffusionskoeffizient ergibt sich unabhängig vom Mischungsverhältnisse dem Gesamtdrucke verkehrt, dem Quadrate der absoluten Temperatur aber direkt proportional. Doch sind diese Gesetze nach der *Maxwell'schen* Theorie nur annäherungsweise richtig, da bei ihrer Entwicklung die Glieder höherer Ordnung vernachlässigt wurden.

Zu den hydrodynamischen Gleichungen gelangt *Maxwell*, indem er für  $Q$  quadratische Funktionen von  $\xi, \eta, \zeta$  setzt. Um den Grund hiervon einzusehen, muss man bedenken, dass die sichtbare Geschwindigkeit eines Gases an irgend einer Stelle des Raumes nichts anderes ist, als die mittlere Geschwindigkeit der in einem daselbst konstruierten Volumelemente enthaltenen Moleküle. Die Beschleunigung der in einem Volumelemente enthaltenen Gasmasse wird, abgesehen von äusseren Kräften, in der gewöhnlichen Hydromechanik durch die Druckkräfte erzeugt, die von dem umgebenden Gase auf das betreffende Volumelement ausgeübt werden. Nach der Gastheorie aber kommt diese Beschleunigung dadurch zu Stande, dass die in das Volumelement neu eintretenden Moleküle durchschnittlich ein etwas anderes Bewegungsmoment besitzen als die daraus austretenden. Daher setzt die Gastheorie an die Stelle jeder der Druckkräfte  $p_{xx}, p_{xy}, \dots$ , welche auf ein zur  $x$ -,  $y$ - oder  $z$ -Axe senkrechtes Flächenelement in einer der Koordinatenrichtungen pro Flächeneinheit wirken, das gesamte in der Zeiteinheit von den Molekülen durch die Flächeneinheit des betreffenden Flächenelements hindurchgetragene, in der betreffenden Koordinatenrichtung geschätzte Bewegungsmoment, wofür man leicht den Wert  $\rho \bar{\xi}^2, \rho \bar{\xi} \bar{\eta}, \dots$  findet<sup>106b</sup>), je nachdem die Normale zum Flächenelement und die Richtung, nach welcher das Bewegungsmoment geschätzt wird, beide mit der  $x$ -Axe, die eine mit der  $x$ -, die andere mit der  $y$ -Axe  $\dots$  zusammenfallen. Unter  $\rho$  ist die Gasdichte zu verstehen. Daraus erklärt es sich, dass man die Bewegungsgleichungen für das Gas, welches jetzt wieder als ein einfaches zu betrachten ist, erhält, indem man in die allgemeine *Maxwell'sche* Gleichung für  $Q$  die ganzen Funktionen zweiten Grades  $m \bar{\xi}^2, m \bar{\xi} \bar{\eta}, \dots$  setzt. Behält man nur die Glieder der niedrigsten Grössenordnung bei, so ist, wie im ruhenden im Wärmegleichgewichte befindlichen Gase,

$$p_{xx} = p_{yy} = p_{zz}, \quad p_{xy} = p_{yz} = p_{zx} = 0,$$

und man erhält die gewöhnlichen hydrodynamischen Gleichungen ohne innere Reibung und es tritt jetzt für den im Innern des Gases herrschenden Druck derselbe Ausdruck auf, welcher in den Nrn. 2 und 5 für den Druck des Gases auf die Gefässwand gefunden wurde.

**25. Hydrodynamische Gleichungen mit Reibung, Wärmeleitung und Diffusion.** Behält man die Glieder von der nächst höheren

---

<sup>106b</sup>)  $m \bar{\xi}, m \bar{\eta}, m \bar{\zeta}$  sind ja die Bewegungsmomente eines Moleküls,  $N \bar{\xi}, N \bar{\eta}, N \bar{\zeta}$  die Zahl der in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit durchgehenden Moleküle, und  $nm$  ist  $= \rho$ .

Größenordnung bei, so erhält man, wie *Maxwell* zeigt, die bezüglich der inneren Reibung korrigierten hydrodynamischen Gleichungen, wobei sich zwischen den beiden Konstanten der gleitenden und Kompressionsreibung, welche *Kirchhoff* mit  $\mu$  und  $\nu$  bezeichnet, die schon von *Stokes* angenommene Relation ergibt. Da die Glieder, von welchen die Wärmeleitung abhängt, hierbei noch immer vernachlässigt sind, so ergibt sich die Änderung des Druckes infolge der Ausdehnung hierbei so, wie es einer adiabatischen, nicht einer isothermen Ausdehnung entspricht. Der Wert des Reibungskoeffizienten ist also bedingt durch den Modul der Relaxationszeit für die Kugelfunktionen 2. Grades von  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$ . Da nun diese den Größen  $p_{xx}$ ,  $p_{xy}$ , . . . proportional sind und für den Zustand der Ruhe die  $p$  mit gleichem Index gleich dem Drucke  $p$  sind, der dem ruhenden Gase zukommt, die  $p$  mit verschiedenem Index aber verschwinden, so kann jener Modul als die Geschwindigkeit betrachtet werden, mit welcher sich die Größen

$$p_{xx} - p, \quad p_{yy} - p, \quad p_{zz} - p, \quad p_{xy}, \quad p_{yz}, \quad p_{zx}$$

infolge der Molekularbewegung der Grenze Null nähern würden, wenn sie nicht durch die Veränderlichkeit der sichtbaren Bewegung von Punkt zu Punkt wieder fortwährend von diesem Grenzwerte entfernt würden.

Wären keine Zusammenstöße vorhanden, so würden im unbegrenzt gedachten oder von einem exakt parallelepipedischen Gefäße umgrenzten Gase weder die Tangentialspannungen  $p_{xy}$ ,  $p_{yz}$ ,  $p_{zx}$  zum Werte Null herabsinken, noch die Normalspannungen sich untereinander ausgleichen. Das Gas würde daher die Eigenschaften eines festen Körpers, dem die elastische Nachwirkung fehlt, haben.

Erst indem man die Veränderungen der ganzen Funktion 3. Grades von  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  in Rechnung zieht, welche sich immer als klein höherer Ordnung gegenüber den bisher betrachteten Gliedern erweisen, gelangt man zu den Erscheinungen der Wärmeleitung, welche *Maxwell* in den ersteren Abhandlungen wieder nur so weit verfolgt, bis er zu den gewöhnlichen Gleichungen für die Wärmeleitung und zu dem Ausdrucke für die Wärmeleitungsfähigkeit gelangt. Ein kleiner Rechnungsfehler in den betreffenden Rechnungen wurde verbessert von *Boltzmann*<sup>107)</sup> und *Poincaré*<sup>108)</sup>.

Alle so erhaltenen Fundamentalgleichungen erscheinen aber im Lichte der *Maxwell*'schen Theorie als blosse Annäherungsformeln. Würde man bei der Diffusion die Glieder höherer Ordnung berück-

107) *Boltzmann*, Wien. Ber. 66<sup>2</sup> (1872), p. 332; Gastheorie 1, p. 180.

108) *Poincaré*, Paris C. R. 116 (1893), p. 1020

sichtigen, so würde man nicht bloss Veränderlichkeit der Diffusionskoeffizienten, sondern auch, und zwar selbst für die Diffusion ohne poröse Scheidewände, sowohl Temperaturschwankungen als auch Unterschiede des Drucks nach verschiedenen Richtungen und an verschiedenen Stellen finden, welche *Maxwell* als thermische Effekte der Diffusion bespricht.

Wie die der innern Reibung entsprechenden Glieder als Korrektionsglieder der alten hydrodynamischen Gleichungen erscheinen, so würde man zu den ersteren weitere Korrektionsglieder erhalten, wenn man die Glieder von noch höherer Grössenordnung berücksichtigen würde. Hierbei würden sich aber natürlich die den hydrodynamischen Effekten und die der Wärmeleitung entstammenden Glieder nicht mehr von einander trennen lassen, gerade so, wie sich in der Theorie der elektrischen Schwingungen die elektrostatischen und elektrodynamischen Kräfte von einem gewissen Punkte an nicht mehr trennen lassen. Wie mit letzterer Theorie in der Elektrizitätslehre, so geht hier in der Gastheorie *Maxwell* über die Erfahrung hinaus und weist auf neue Experimente behufs Auffindung dieser Glieder hin.

In seiner letzten Abhandlung über diesen Gegenstand beschäftigt er sich eingehender mit diesen Gliedern und zwar hauptsächlich insofern sie beim Probleme der Wärmeleitung eine Rolle spielen. Es zeigt sich, dass im Wärme leitenden Gase der Druck weder nach allen Richtungen, noch an allen Stellen genau gleich ist und dass die Richtungen des grössten und kleinsten Druckes immer diejenigen sind, nach denen genommen der zweite Differentialquotient der Temperatur sein Maximum resp. Minimum hat. Diese Erscheinungen müssen in sehr verdünnten Gasen am meisten hervortreten und werden von *Maxwell* mit den Radiometererscheinungen in Beziehung gesetzt. Sie bewirken, dass kleine kältere oder heissere in demselben befindliche Körper scheinbare Fernkräfte auf einander ausüben und zwar zwei heissere Körper eine Abstossung, ebenso zwei kältere, ein heisserer und ein kälterer Körper aber eine Anziehung.

*Maxwell* findet unter der Annahme seines neuen Wirkungsgesetzes der Gasmoleküle zwar eine Beziehung zwischen der Reibungs- und Wärmeleitungskonstante, nicht aber zwischen diesen und dem Diffusionskoeffizienten zweier Gase. Letztere kann aber gewonnen werden, wenn man die Distanzen, in denen nach *Maxwell* die Abstossungskraft bemerkbar wird, mit dem in Beziehung setzt, was wir schon früher die Abstandssphären genannt haben<sup>109)</sup>.

---

109) *Boltzmann*, Gastheorie 1, p. 201.

Wir sahen, dass *Maxwell* seine Resultate aus der allgemeinen Gleichung ableitete, welche er für die zeitliche Veränderung des Mittelwertes der von ihm mit  $Q$  bezeichneten Funktion aufstellte. Auf einem andern, zwar etwas weitschweifigeren, aber dafür sehr anschaulichen Wege gelangt *Boltzmann*<sup>110)</sup> zu den *Maxwell'schen* Resultaten, indem er die die Geschwindigkeitsverteilung bestimmende Funktion direkt aus der in Nr. 12 aufgestellten Gleichung berechnet. Gerade für das neue *Maxwell'sche* Wirkungsgesetz führt diese Gleichung in den Fällen der innern Reibung, Wärmeleitung usw. stets zu einer gut konvergenten Reihenentwicklung und ist einmal diese Funktion bestimmt, so reduziert sich die Lösung aller andern Aufgaben auf Quadraturen.

*Boltzmann*<sup>111)</sup> versucht auch nach derselben Methode die typischen Fälle der innern Reibung und Diffusion unter der Annahme, dass die Moleküle elastische Kugeln sind, exakt zu lösen, wird aber dabei auf sehr komplizierte, für die praktische Berechnung kaum brauchbare Reihenentwicklungen oder auf eine Differentialgleichung vierter Ordnung geführt, deren Koeffizienten transzendente Funktionen sind. Doch bestätigt sich, dass bei den in Nr. 18, 19, 20 und 21 erwähnten Berechnungsmethoden Glieder von derselben Grössenordnung wie die Ausschlag gebenden vernachlässigt werden.

In neuester Zeit endlich hat *Langevin*<sup>111a)</sup> gleichfalls im Anschluss an die geschilderte *Maxwell'sche* Methode das Diffusionsproblem in vollster Allgemeinheit behandelt; allerdings wiederum unter Annahme der Gültigkeit des *Maxwell'schen* Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes (vgl. hierüber das in Nr. 18 Gesagte). Die Spezialisierung seines Resultates führt für den Fall des 5. Potenzgesetzes selbstverständlich auf das Resultat *Maxwell's*; für den Fall aber, dass sich die Moleküle wie elastische Kugeln verhalten auf einen Wert, der sich als identisch erweist mit dem seiner Zeit von *Stefan*<sup>111b)</sup> gefundenen Werte des Diffusionskoeffizienten.

Eine allgemeine Ableitung der hydrodynamischen Gleichungen aus der Gastheorie ohne die spezielle Annahme des *Maxwell'schen* Wirkungsgesetzes der Moleküle wurde von *Lorentz*<sup>112)</sup> und *Natanson*<sup>113)</sup>

110) *Boltzmann*, Wien. Ber. 66 (1872), p. 325; Gastheorie 1, p. 184.

111) *Boltzmann*, Wien. Ber. 81 (1880), p. 117; 84 (1881), p. 40, 1230; 86 (1882), p. 63; 88 (1883), p. 835.

111a) *Langevin*, Ann. chim. phys. (8) 5 (1905), p. 245.

111b) *Stefan*, Wien. Ber. 63<sup>2</sup> (1871), p. 63; 65<sup>2</sup> (1872), p. 350.

112) *Lorentz*, Arch. Néerl. 16, Febr. 1880; 17 (1882), p. 179.

113) *Natanson*, Krak. Anz. (1897), p. 155.

versucht. Hiermit ist zugleich die Schallgeschwindigkeit und die gesamte Theorie der Schallbewegung, des Mittelwiderstandes der Gase und alles ähnliche aus der Gastheorie abgeleitet, welche auch schon *Maxwell* implicite unter Voraussetzung seines neuen Wirkungsgesetzes der Moleküle erhält, da er ja zu den gewöhnlichen hydrodynamischen Gleichungen gelangt. Andere auf den Anschauungen der Gastheorie fussende Theorien der Schallbewegung, welche meist nur die Gewinnung des Wertes der Schallgeschwindigkeit zum Zwecke hatten, wurden schon oft versucht<sup>114</sup>). Theorien des Mittelwiderstands in Gasen wurden aus der Gastheorie abgeleitet von *Suslow*<sup>115</sup>) und *E. Töpler*<sup>116</sup>).

### E. Intramolekularbewegung.

#### 26. Notwendigkeit der Annahme intramolekularer Bewegungen.

Wir gehen nun über zur Theorie der Molekularbewegungen, welche ausser der fortschreitenden Bewegungen des Schwerpunktes der Moleküle noch vorhanden sein können und welche man alle gemeinlich unter dem Namen der inneren Molekularbewegungen oder der intramolekularen Bewegungen zusammenfasst.

Allgemeine Schlüsse auf die innere Energie der Moleküle wurden zuerst von *Clausius*<sup>117</sup>) aus dem Verhältnisse der spezifischen Wärmen der Gase gezogen.

Da die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Moleküle nur von der Temperatur abhängt, so wird auch die bei einer unendlich kleinen Erwärmung auf deren Vermehrung verwendete Wärme  $dK$  nur von der Temperaturerhöhung  $dT$  abhängen. Ausser der fortschreitenden Bewegung können die Moleküle noch innere Bewegungen haben und es kann bei der Erwärmung auch die mittlere potentielle Energie, welche ihren Bestandteilen vermöge der Kräfte, welche sie zusammenhalten, zukommt, eine Vermehrung erfahren. Aber sowohl die durchschnittliche lebendige Kraft der inneren Bewegungen als auch der Durchschnittswert der potentiellen Energie

114) *Mulder*, Ann. Phys. Chem. 140 (1870), p. 288; *Hoorweg*, Arch. Néerl. 11 (1876), p. 131; *Roito*, Nuovo Cim. (3) 2, p. 42, 218; Acc. Lincei (3) 1 (1876), p. 762; *Preston*, Phil. Mag. (5) 3 (1877), p. 441; *Stefan*, Wien. Ber. 47<sup>2</sup>, p. 87; *Mees*, Amsterdam Versl. 15 (1880), p. 32; vgl. auch die in Nr. 10 cit. Abhandl. *Waterston's*.

115) *Suslow*, Russ. phys. chem. Ges. (4) 18 (1886), p. 79.

116) *E. Töpler*, Zur Ermittlung des Luftwiderstandes nach der kinetischen Theorie, Wien Gerold 1886, Exner Rep. 23, p. 162, Beibl. 11 (1887), p. 747.

117) *Clausius*, Ann. Phys. Chem. 100 (1857), p. 377; Phil. Mag. (4) 14 (1857), p. 124 = Ges. Abh. 2, p. 283.