Zu den hydrodynamischen Gleichungen gelangt *Maxwell,* indem er für Q quadratische Funktionen von ξ, η, ζ 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 $p_{xx}, p_{xy}, \ldots$, 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 $\varrho\overline{\xi^2}$, $\varrho\overline{\xi\eta}$, ... findet[106b]), 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 ... zusammenfallen. Unter ϱ 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 $m\xi^2$, $m\xi\eta$, ... 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

---

106b) $m\xi$, $m\eta$, $m\zeta$ sind ja die Bewegungsmomente eines Moleküls, $N\xi$, $N\eta$, $N\zeta$ die Zahl der in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit durchgehenden Moleküle, und nm ist $= \varrho$.

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 μ und ν bezeichnet, die schon von *Stokes* angenommene Relation ergiebt. Da die Glieder, von welchen die Wärmeleitung abhängt, hierbei noch immer vernachlässigt sind, so ergiebt 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 ξ, η, ζ. 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

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

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 ξ, η, ζ 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*[107]) und *Poincaré*[108]).

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. 66^2 (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[109]).

---

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*[110]) 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[111]) 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*[111a]) 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*[111b]) 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*[112]) und *Natanson*[113])

---

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. 63^2 (1871), p. 63; 65^2 (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 Mittelswiderstandes 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[114]). Theorien des Mittelswiderstands in Gasen wurden aus der Gastheorie abgeleitet von *Suslow*[115]) und *E. Töpler*[116]).

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 gemeiniglich unter dem Namen der inneren Molekularbewegungen oder der intramolekularen Bewegungen zusammenfasst.

Allgemeine Schlüsse auf die innere Energie der Moleküle wurden zuerst von *Clausius*[117]) 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. 47^2, 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 Ermittelung 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.