

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_0321

LOG Titel: E. Intramolekularbewegung.

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

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 versucht¹¹⁴). 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. 47², 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.

wird ebenfalls nur von der Temperatur abhängen, da ja bei einer Ausdehnung des Gases ohne Temperaturänderung die Moleküle bloss weiter auseinanderrücken ohne anderweitige Modifikation ihrer Bewegung¹¹⁸⁾.

Es sei bei der Temperaturerhöhung dT auf Vermehrung der gesamten progressiven und inneren kinetischen und potentiellen Energie die Wärme dU verwendet worden; dann stellt dU die gesamte Wärmezufuhr dar, welche erforderlich ist, um bei konstantem Volumen die Temperatur des Gases um dT zu erhöhen und muss die Form haben $f(T)dT$. Wird dagegen das Gas bei konstantem Drucke erwärmt, so kommt dazu noch die Wärme, welche zu der bei der Ausdehnung des Gases erforderlichen Leistung äusserer Arbeit verbraucht wird. Ist p der Druck auf die Flächeneinheit und dV die Volumvermehrung, so ist diese äussere Arbeitsleistung gleich $p dV$. Die dem Gase bei konstantem Drucke zugeführte Wärme ist also $f(T)dT + p dV$, wenn Wärme und Arbeit in gleichem Masse gemessen werden^{118a)}. Mechanisch ist dieser Wärmeverbrauch dadurch begründet, dass, sobald der Stempel in Bewegung begriffen ist, die Moleküle mit anderer Geschwindigkeit von ihm zurückprallen, als sie darauf treffen, welcher Vorgang von *Clausius*¹¹⁹⁾ mathematisch behandelt wird.

Es hat dies zur Folge, dass die spezifische Wärme γ_p bei konstantem Drucke erheblich grösser ist, als die spezifische Wärme γ_v desselben Gases bei konstantem Volumen, und *Clausius* findet, indem

118) Dass die innere Energie eines Gases angenähert bloss von der Temperatur und nicht vom Volumen abhängt, wurde experimentell schon von *Gay-Lussac* bestätigt; vgl. Anhang zu *Mach's* Prinzipien der Wärmelehre. Über die Versuche, welche die Abweichung von diesem Gesetz beweisen und deren mathematische Behandlung siehe: *Thomson* und *Joule*, Phil. Trans. 143 (1853), p. 357; 144 (1854), p. 321; 152 (1862), p. 579; *Joule*, Papers 2, p. 216; *Natanson*, Ann. Phys. Chem 31 (1887), p. 502; 37 (1889), p. 341; *van der Waals*, Kontinuität, p. 114; Amsterdam Proc. (1900), p. 379; *Sutherland*, Phil. Mag. 22 (1886), p. 81; *Bouty*, Journ. d. phys. (2) 8 (1889), p. 20; *Schiller*, Ann. Phys. Chem. 40 (1890), p. 149; *Fireman*, Science 16 (1902), p. 285, 705.

118a) Aus diesen Formeln und der für das *Boyle-Charles'sche* Gesetz kann man leicht die Arbeit berechnen, welche ein ideales Gas liefert, wenn es bei einem *Carnot'schen* Kreisprozesse als Zwischenkörper verwendet wird. Es ergibt sich, dass man mit der bekannten, auf dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie basierenden *Lord Kelvin'schen* Temperaturskala in Übereinstimmung bleibt, wenn man in der zu Anfang der Nr. 4 besprochenen Weise ein ideales Gas als thermometrische Substanz verwendet, vorausgesetzt, dass auf ein solches wie auf alle erfahrungsmässig gegebenen Naturkörper der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie anwendbar ist.

119) *Clausius*, Gastheorie, p. 29.

er die auseinandergesetzten Prinzipien der Rechnung unterzieht, die Relation

$$(8) \quad \frac{dK}{dU} = \frac{3}{2} (x - 1) \cdots x = \frac{\gamma_p}{\gamma_v}.$$

Die Theorie dieser Relation wird auch von Boltzmann¹²⁰⁾ eingehend entwickelt.

In der citierten Abhandlung in den Ann. d. Phys. u. Chem. setzt Clausius voraus, dass das Verhältnis der Energie der progressiven Bewegung der Moleküle zu deren Gesamtenergie von der Temperatur unabhängig ist, wie es allerdings die direkte Berechnung des Wärmegleichgewichtes für die einfachsten mechanischen Modelle ergibt, die man sich vom Bau der Moleküle machen kann (vgl. Schluss der Nr. 28). Clausius schreibt daher K und U statt dK und dU . Erst in seiner kinetischen Gastheorie¹²¹⁾ verwendet er die letztere Schreibweise.

Falls jede innere Bewegung der Moleküle fehlt, hat man, wie Clausius ebenfalls bereits in der citierten Abhandlung bemerkt, $dU = dK$, daher $x = 1\frac{2}{3}$. Es war damals noch kein Gas bekannt, für welches das Verhältnis der spezifischen Wärmen diesen Wert hat. Später fand man jedoch experimentell in der Tat diesen Wert des x für Quecksilberdampf und die neu entdeckten Edelgase, also gerade für die Gase, deren Moleküle auch aus chemischen Gründen für einatomig gehalten werden.

Es werde nun bei der Temperaturerhöhung dT auf Erhöhung der lebendigen Kraft der innern Bewegung der Moleküle die Energiemenge dJ , auf innere Arbeitsleistung gegen die die Moleküle zusammenhaltenden Kräfte die Energiemenge dP verwendet und man setze $dJ = i dK$, $dP = h dK$. Dann ergibt sich

$$dU = dK + dH + dJ = (1 + h + i) dK,$$

und für das Verhältnis der spezifischen Wärmen erhält man den Ausdruck:

$$(20) \quad \frac{\gamma_p}{\gamma_v} = x = 1 + \frac{2}{3(1 + h + i)}.$$

Die innere Bewegung der Moleküle wurde zuerst von Maxwell¹²²⁾ in dem speziellen Fall der Rechnung unterzogen, dass diese starre Körperchen sind, die während ihrer Bewegung um ihren Schwerpunkt

120) Boltzmann, Gastheorie, 1, § 8.

121) Clausius, Gastheorie, p. 36; vgl. auch Cornelius, Zeitschr. f. phys. Chem. 11 (1893), p. 403; Boltzmann, ebenda, p. 751.

122) Maxwell, Phil. Mag. (4) 20 (1860), p. 33 = Papers 1, p. 405.

rotieren. Er fand, dass dann die mittlere lebendige Kraft der Rotationsbewegung immer gleich der mittleren lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung des Schwerpunktes, also in Formel (20) $h = 1$ ist. Da ferner wegen der Starrheit der Moleküle die Innenkräfte keine Arbeit leisten, so ist $i = 0$, daher $\kappa = 1\frac{1}{3}$, was für die in der Natur am häufigsten vorkommenden Gase nicht mit der Erfahrung stimmt.

*Boltzmann*¹²³⁾ betrachtet die Moleküle als Aggregate materieller Punkte, welche durch Centralkräfte zusammengehalten werden, erhielt jedoch anfangs ebenfalls Resultate, welche nicht mit der Erfahrung übereinstimmten. Erst später wurde die betreffende Theorie von ihm selbst¹²⁴⁾ und *Maxwell*¹²⁵⁾ erweitert. Letzterer betrachtete die Moleküle allgemein als mechanische Systeme, deren Zustand durch beliebige verallgemeinerte (*Lagrange'sche*) Koordinaten bestimmt ist. In dieser allgemeinen Form zeigt die Theorie manche bemerkenswerte Übereinstimmungen mit der Erfahrung, wengleich noch keineswegs alle Erscheinungen dieses Gebietes aufgeklärt sind.

27. Liouville's Satz. Die Grundlage dieser Theorie ist ein allgemeiner Satz über die mittlere lebendige Kraft der Bestandteile eines mechanischen Systems, welcher in inniger Beziehung zu einem Theoreme steht, das *Jacobi*¹²⁶⁾ beim Beweise des Theorems vom letzten Multiplikator entwickelt, welcher aber selbst wieder *Liouville* citiert.

Sei die Lage aller Teile eines beliebigen mechanischen Systemes durch n generalisierte Koordinaten p_1, p_2, \dots, p_n gegeben. Die dazu gehörigen Momente seien q_1, q_2, \dots, q_n . Wenn die Werte dieser Variablen zu Anfang der Zeit, also für $t = 0$ zwischen den Grenzen

$$(22) \quad P_1 \text{ und } P_1 + dP_1, \quad P_2 \text{ und } P_2 + dP_2, \dots, \quad Q_n \text{ und } Q_n + dQ_n$$

liegen, so sollen sie zu einer beliebigen spätern Zeit zwischen den Grenzen

$$(23) \quad p_1 \text{ und } p_1 + dp_1, \quad p_2 \text{ und } p_2 + dp_2, \dots, \quad q_n \text{ und } q_n + dq_n$$

liegen. Dann ist immer

$$(24) \quad dp_1 dp_2 \dots dq_n = dP_1 dP_2 \dots dQ_n,$$

123) *Boltzmann*, Wien. Ber. 53 (1866), p. 209, 866; 63 (1871), p. 419.

124) *Boltzmann*, ebenda, 74 (1876), p. 553.

125) *Maxwell*, Cambr. Trans. 12 (1879), p. 547; Papers 2, p. 713; Beibl. 5, p. 403.

126) *Jacobi*, Vorles. über Dynamik, p. 93. Berlin 1866 und 1884.

oder es ist, wenn man p_1, p_2, \dots, q_n als Funktionen von t, P und Q ausdrückt, und in diesen Funktionen t als Konstante ansieht,

$$(25) \quad \sum \pm \frac{\partial p_1}{\partial P_1}, \frac{\partial p_2}{\partial P_2}, \dots \frac{\partial q_n}{\partial Q_n} = 1.$$

Dies ist der angeführte *Liouville'sche* Satz. Derselbe wurde zuerst aus den Bewegungsgleichungen der Mechanik, von *Maxwell* jedoch l. c. in sehr eleganter Weise aus den *Hamilton'schen* partiellen Differentialgleichungen hergeleitet.

Aus dem *Liouville'schen* Satze ergeben sich die folgenden Konsequenzen. Es seien unendlich viele gleich beschaffene Systeme gegeben, deren Bewegung von den verschiedensten Anfangswerten der Koordinaten und Momente ausgeht. Zu Anfang der Zeit sei die Anzahl der Systeme, für welche die Werte der Koordinaten und Momente zwischen den Grenzen (23) liegt, gleich

$$f(p_1 p_2 \dots p_n q_1 \dots q_n) dp_1 dp_2 \dots dp_n dq_1 \dots dq_n.$$

Wenn dann f eine Funktion ist, welche während der Bewegung des Systems ihren Wert nicht verändert (eine Invariante), so bleibt die Zahl der Systeme, für welche die Werte der Koordinaten und Momente zwischen den Grenzen (23) liegen, zu allen folgenden Zeiten unveränderlich, die Geschwindigkeitsverteilung ist stationär. Diese Bedingung ist erfüllt, wenn f gleich der Energie eines Systems gesetzt wird. Mechanische Betrachtungen, welche von diesen Formeln ausgehen, bezeichnet *Gibbs* als statistische, weil sie nicht die Betrachtung einzelner Systeme, sondern ganzer Scharen von Systemen, die von den verschiedensten Anfangszuständen ausgehen können, zum Gegenstande haben¹²⁷).

Weitere Konsequenzen erhält man, wenn man zudem statt der Momente q_1, q_2, \dots, q_n solche lineare Funktionen r_1, r_2, \dots, r_n derselben (Momentoide nach *Boltzmann*) einführt, dass sich die kinetische Energie des Systems auf $r_1^2 + r_2^2 + \dots + r_n^2$ reduziert. Wir setzen der Einfachheit halber voraus, dass die lineare Substitution so gewählt ist, dass die Koeffizienten der r^2 , welche gemeinlich als von 1 verschieden angenommen werden, sämtlich gleich 1 werden. Dann folgt, dass der Mittelwert sämtlicher r^2 gleich ausfällt, der der gesamten kinetischen Energie also n mal so gross, als der jedes einzelnen r^2 ist. Dieser Satz muss auch für beliebige warme Körper gelten, wenn man annimmt, dass die betreffenden für dieselben berechneten Mittelwerte

127) *Gibbs*, Elementary principles in statistical mechanics (1902); *Bumstead*, Phil. Mag. (6) 7 (1904), p. 8; *van der Waals jun.*, Rede 1903; Phys. Zeitschr. 4 (1903), p. 508.

nicht von der speziellen Beschaffenheit ihres jeweiligen Anfangszustandes und von der speziellen Natur der Einwirkung abhängen, die sie etwa von andern Körpern erfahren. Vorausgesetzt ist dabei natürlich, dass man sich die warmen Körper unter dem Bilde mechanischer Systeme denkt, deren Molekularzustand durch generalisierte Koordinaten charakterisiert werden kann.

28. Berechnung des Verhältnisses der Wärmekapazitäten aus dem Liouville'schen Satze. Speziell in der Theorie der Gase mit zusammengesetzten Molekülen kann mittels des angeführten *Liouville'schen* Satzes zunächst eine Gleichung entwickelt werden, welche der in Nr. 9 für einatomige Gase entwickelten Gleichung (16) vollkommen analog ist, so dass sich also der in Nr. 11 entwickelte Determinantensatz als spezieller Fall des *Liouville'schen* Theorems erweist. Die Gas-moleküle werden dabei als beliebige mechanische Systeme betrachtet, deren Zustand und Lage im Raume durch n verallgemeinerte Koordinaten p_1, p_2, \dots, p_n charakterisiert werden kann. n heisst die Zahl der Freiheitsgrade. Die verallgemeinerten Koordinaten können immer so gewählt werden, dass die Koordinaten des Schwerpunkts eines Moleküls als 3 derselben figurieren. Die Summe der Quadrate der diesen drei Koordinaten entsprechenden Momentoide ist dann immer gleich der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung des betreffenden Moleküles.

Als Schlussresultat ergibt sich, dass auch für Gase mit zusammengesetzten Molekülen der Mittelwert \bar{r}^2 des Quadrats jedes Momentoids gleich ausfallen mus. Da nun die mittlere lebendige Kraft der progressiven Bewegung gleich $3\bar{r}^2$, die gesamte mittlere kinetische Energie $n\bar{r}^2$ ist, so folgt $i = \frac{n}{3} - 1$ und daher

$$\alpha = 1 + \frac{2}{n + 3h}.$$

Wenn die Moleküle als starre ausgedehnte Körper betrachtet werden, so ist $h = 0$. Sind dieselben vollkommene Kugeln, so ist $n = 3$. Es folgt also der schon von *Clausius* für Gase mit einatomigen Molekülen gefundene Wert $\alpha = 1\frac{2}{3}$. Sind die Moleküle starre Rotationskörper, deren Gestalt von der Kugelgestalt verschieden ist, so hat man $n = 5$, daher $\alpha = 1,4$. Sind es aber anders gestaltete starre Körper, so wird $n = 6$, $\alpha = 1\frac{1}{3}$. Gerade diese Werte von α ergibt auch das Experiment für eine Reihe von Gasen, welche einen chemisch einfachen Bau haben. In diesen Fällen stimmt also ein so einfaches mechanisches Bild für die Beschaffenheit der Moleküle bereits gut mit der Erfahrung. In den übrigen Fällen, vielleicht

auch in den betrachteten für sehr hohe Temperaturen tritt aber eine Veränderlichkeit von κ mit der Temperatur ein¹²⁸), wahrscheinlich, weil da elektrische Schwingungen und Strahlungen der Moleküle in den Lichtäther, deren Natur uns noch gänzlich unbekannt ist, mit von Einfluss auf die spezifische Wärme sind. Einen Versuch, das Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen Materie und Äther zu behandeln, macht *Jeans*¹²⁹, ^{129a}).

Wenn daher auch die Übereinstimmung mit der Erfahrung sich nur auf einen Teil der beobachteten Werte erstreckt, so ist sie doch so auffallend¹³⁰), dass kaum jemand, der den richtigen Blick für die gedankliche Wiedergabe der Naturerscheinungen hat, diese Übereinstimmung für rein zufällig halten, und der Gastheorie keine Förderung unseres Einblicks in die Naturerscheinungen zuschreiben wird.

Natürlich ist auch die Abweichung eines Gases von demjenigen Zustande, den wir den eines idealen genannt haben, von Einfluss auf das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen. Über die Berechnung dieses Einflusses nach der *van der Waals'schen* Formel vgl. *Boltzmann*^{130a}).

Andere Theorien des Verhältnisses der beiden spezifischen Wärmen wurden aufgestellt von *A. Naumann*¹³¹), *Eddy*¹³²), *Simon*¹³³), *Violi*¹³⁴), *Donnini*¹³⁵), *J. J. Thomson*¹³⁶), *Cellérier*¹³⁷), *Staigmüller*¹³⁸), *Richarz*¹³⁹).

128) *Regnault*, Expér. 2, p. 128; *E. Wiedemann*, Ann. Phys. Chem. 157 (1876), p. 1; *Mallard* u. *Le Chatelier*, Paris C. R. 93 (1881), p. 1014, 1076; Beibl. 14, p. 364; *Vieille*, Paris C. R. 96 (1883), p. 1360; 98 (1884), p. 545, 601, 770, 852. Die experimentellen Ergebnisse werden ausführlicher behandelt in dem Artikel über die Zustandsgleichung.

129) *Jeans*, London Trans. Roy. Soc. 196 (1901), p. 397; Phil. Mag. (6) 10 (1905), p. 91; London Proc. Roy. Soc. 76 A (1905), p. 296; vgl. auch dessen Buch und die Anmerkungen zu p. 513; *Planck*, Arch. Néerl. Bosscha Jubelband (1901), p. 55; Ann. Phys. (4) 9 (1902), p. 629, und zahlreiche Abh. über elektrische Strahlung in den Berliner Akad.-Ber.; *van der Waals* jun., Inaug.-Diss. (1900) bei Kröber u. Bokels Amsterd., und mehrere Abh. in den Amsterd. Akad.-Ber. 1900 u. 1902.

129*) Die in jüngster Zeit entdeckten elektrischen Strahlungserscheinungen haben zur Hypothese geführt, dass die Gasmoleküle aus einer endlichen Zahl (tausenden) kleinerer Teilchen, den Elektronen, bestehen, die sich einzeln loslösen und streckenweise selbst wie Gasmoleküle bewegen. Die Hypothese erklärt die betreffenden Erscheinungen auffallend gut, gehört jedoch mehr in die Elektrizitätslehre (vgl. 2. Halbb., Art. *H. A. Lorentz*, V 14), weshalb hier nicht darauf eingegangen wird.

130) *Stoney*, London Proc. Roy. Soc. 58, p. 177; *Nature* 52, p. 286, 895.

130*) *Boltzmann*, Gastheorie 2, p. 53, sowie *Kamerlingh-Onnes* in dem Artikel über die Zustandsgleichung.

131) *Naumann*, Liebig's Ann. 142 (1867), p. 265; Phil. Mag. (4) 34 (1867), p. 205.

Über die in dieser und der vorigen Nummer entwickelte Theorie des Gleichgewichts der lebendigen Kraft giebt es eine reiche Litteratur. Lord *Kelvin*¹⁴⁰) und *Burnside*¹⁴¹) berechneten spezielle Fälle, welche der Theorie widersprechen sollten und an die sich dann Kontroversen knüpften; *Rayleigh*¹⁴²) behandelte den Gegenstand von einem etwas allgemeineren Gesichtspunkte. *Bryan*¹⁴³) giebt eine übersichtliche Zusammenstellung. Ferner wurden ihre Beziehungen zu andern Theorien erörtert. Die zum zweiten Hauptsatze ergaben sich durch eine solche Erweiterung der Funktion H , dass dieselbe ohne Einbusse ihrer wesentlichsten Eigenschaften auf Gase mit mehratomigen Molekülen anwendbar wird¹⁴⁴).

Durch Anwendung der statistischen Methode auf beliebige Körper (gewissermassen Behandlung derselben als sehr vielatomige Gasmoleküle) können mechanische Systeme aufgefunden werden, welche volle mechanische Analogie mit warmen Körpern zeigen¹⁴⁵), nicht bloss teilweise wie die cyklischen Systeme *Helmholtz's*. Zu allen aus dem zweiten Hauptsatze fließenden Sätzen, z. B. denen über die thermodynamischen Potentiale, liefert die H -Funktion Analogien¹⁴⁶). Endlich stimmt sowohl der für einatomige als auch der für mehratomige Gase geltende Wert der H -Funktion nicht bloss für den Zustand des Wärme-gleichgewichtes mit der Entropie überein, sondern er zeigt analoge Eigenschaften auch für die Fälle der innern Reibung, Diffusion und

132) *Eddy*, Ohio Mech. Inst. (1883), p. 26.

133) *Simon*, Paris C. R. 83 (1876), p. 726.

134) *Violé*, Nuovo Cim. (3) 14 (1883), p. 183, 207; Acc. d. Lincei (3) 7 (1883).

135) *Donnini*, Nuovo Cim. (3) 6 (1879), p. 97.

136) *J. J. Thomson*, London Proc. Roy. Soc. 38 (1885), p. 464; 39 (1885), p. 23.

137) *Cellérier*, J. de math. (4) 7 (1891), p. 141.

138) *Staigmüller*, Ann. Phys. Chem. 66 (1898), p. 654.

139) *Richarz*, Ann. Phys. Chem. 48 (1893), p. 481.

140) Lord *Kelvin*, London Proc. Roy. Soc. 50 (1892), p. 79; Phil. Mag. (5) 33 (1892), p. 466; Nature 44 (1892), p. 355; Baltimore lectures, appendix B; *Boltzmann*, Münch. Ber. 22 (1892), p. 334; *Bryan*, Camb. Trans. 8 (1894), p. 250; *Bur-bury*, Phil. Trans. 183 (1892), p. 407.

141) *Burnside*, Edinb. Trans. (1887); *Boltzmann*, Berl. Ber. 52 (1888), p. 1395.

142) *Rayleigh*, Phil. Mag. (5) 33 (1892), p. 250; ebenda 49 (1900), p. 98; *Bryan*, Arch. Néerl. (2) 5 (1900), p. 279.

143) *Bryan*, Rep. Brit. Ass. Oxford 1894.

144) *Boltzmann*, Wien. Ber. (2) 66 (1872), p. 333; 95 (1887), p. 153; Gas-theorie 2, Abschn. VII; *Lorentz*, Wien. Ber. 95 (1887), p. 115.

145) *Boltzmann*, Wien. Ber. 63 (1871), p. 397; 76 (1877), p. 373; 90 (1884), p. 231; J. f. Math. 100 (1886), p. 201; *Einstein*, Ann. Phys. 9 (1902), p. 417; 11 (1903), p. 170.

146) *van der Waals*, Amsterd. Versl. 3 (1895), p. 205.

Wärmeleitung. Er wurde in diesen Fällen von Lord *Rayleigh*¹⁴⁷⁾ als Dissipationsfunktion bezeichnet und leistet, abgesehen von seiner physikalischen Bedeutung, auch in rein mathematischer Hinsicht gute Dienste, indem er die Gewinnung der allgemeinen Gleichungen für diese Phänomene auf die Lösung einer Minimumpfung zu reduzieren gestattet¹⁴⁸⁾.

Aus den in voriger und dieser Nummer entwickelten Sätzen wurde endlich eine Theorie der Dissoziation der Gase abgeleitet, welche im Wesen mit der von *Gibbs* aus der allgemeinen Wärmetheorie hergeleiteten in Übereinstimmung steht, aber noch gewisse molekulare Eigenschaften zu berechnen gestattet¹⁴⁹⁾. Andere kinetische Theorien der Dissoziation gaben *Pfaundler*¹⁵⁰⁾, *Hicks*¹⁵¹⁾, *Jäger*¹⁵²⁾.

F. Van der Waals Theorie.

29. Berücksichtigung der Ausdehnung der Moleküle. Der *Newton* für die Theorie der Abweichungen der Gase vom *Boyle-Charles*-schen Gesetz war *van der Waals*¹⁵³⁾. Seine Theorie zerfällt in zwei Teile: erstens die Berücksichtigung des Umstandes, dass die Moleküle, welche als absolut elastische undeformierbare Kugeln betrachtet werden, nicht im mathematischen Sinne unendlich klein sind. Zweitens die Berücksichtigung der Anziehungskräfte, welche zwischen den Molekülen wirken, wenn die Entfernung ihrer Mittelpunkte grösser als ihr Durchmesser, aber doch noch klein gegenüber den Dimensionen des Gefässes ist.

Im ersten Teile wird folgende Aufgabe der analytischen Mechanik behandelt: In einem Gefässe bewegen sich sehr viele Kugeln von der erwähnten Beschaffenheit unregelmässig nach allen Richtungen. Ihr mittleres Geschwindigkeitsquadrat sei c^2 ; p_a sei der scheinbare Druck auf die Flächeneinheit, v das Volumen, in welchem durchschnittlich so viele Kugeln enthalten sind, als auf die Masseneinheit gehen; das

147) *Rayleigh*, Rep. Brit. Ass. Aberdeen 1885, p. 911.

148) *Boltzmann*, Wien. Ber. 78 (1883), p. 861; Gastheorie 2, Abschn. VI; *Natanson*, Phil. Mag. (5) 39 (1895), p. 455; Paris C. R. 117 (1893), p. 539; Zeitschr. f. phys. Chem. 13 (1894), p. 437.

149) *Boltzmann*, Wien. Ber. 88 (1883), p. 861; 105 (1896), p. 695; Gastheorie 2, p. 193.

150) *Pfaundler*, Ann. Phys. Chem. 131 (1867), p. 55.

151) *Hicks*, Phil. Mag. (5) 3 (1877), p. 401.

152) *Jäger*, Wien. Ber. 100 (1891), p. 1182; 104 (1895), p. 671.

153) Siehe die eingangs cit. Lehrbücher.