Über die kinetische Theorie der Materie.

Von

Dr. Wilhelm Behaghel.

I. Einfache Systeme rotationsloser kugelförmiger Atome und Moleküle.

Die Atom- und Molekulartheorie der Materie kann nach zwei Richtungen hin mathematisch behandelt werden. Diese Richtungen sind die Theorie der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen und die kinetische Theorie der Materie, im besonderen die der Gase und Flüssigkeiten.

Beide Theorien gehen aus von der Anschauung, daß die Gase und Flüssigkeiten aus einer sehr großen Anzahl kleiner Körper, den Atomen und Molekülen, bestehen, die sich mit konstanter Translationsgeschwindigkeit geradlinig im Raum bewegen.

Stoßen Atome und Moleküle im Lauf der Zeit zusammen, so sollen sie nach bestimmten Gesetzen ihre Bewegungsmomente oder einzelne ihrer Atome gegenseitig austauschen.

Die kinetischen Theorien untersuchen, nach welchen Gesetzen dieser Austausch erfolgt und nach welchen Gesetzen die Bewegungsmomente und die Atome verteilt sind. Beide Theorien führen auf Differentialgleichungen, welche eine gewisse Ähnlichkeit untereinander besitzen.

Die Theorie der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen läßt sich mit verhältnismäßig einfachen mathematischen Entwicklungen vollständig behandeln. Die kinetische Theorie der Gase und Flüssigkeiten ist dagegen gezwungen, die Hilfsmittel der mathematischen Analysis in ihrem ganzen Umfang in Anspruch zu nehmen, ohne eine vollständige Lösung aller Probleme geben zu können.

In gegebenen, aus Molekülen oder Atomen verschiedener Art bestehenden Gasen und Flüssigkeiten werden im allgemeinen der chemische und der physikalische Vorgang gleichzeitig nebeneinander ablaufen und sich gegenseitig in gewisser Weise beeinflussen. Keine der beiden Theorien vermag diese Verbindung der beiden Vorgänge für die ganze Dauer des Verlaufs und für jeden beliebigen Anfangszustand vollständig wiederzugeben und zu verfolgen.

Die folgenden Abhandlungen versuchen zu zeigen, daß es möglich ist, durch mathematische und chemisch-physikalische Kritik der Gedanken von WILHELMY, GULDBERG und WAAGE, VAN'T HOFF auf der einen, CLAUSIUS, BOLTZMANN und CLERK MAXWELL auf der anderen Seite die Gegensätze der Theorien auf ihren gemeinsamen Ursprung zurückzuführen und von diesem ausgehend die chemische und die physikalische kinetische Theorie der Materie einheitlich darzustellen.

1. Der Zusammenstoß rotationsloser Kugeln von konstanter Translationsgeschwindigkeit.

Wir legen unseren Betrachtungen zunächst eine sehr große, endliche Anzahl n von Atomen oder Molekülen in Gestalt vollkommen elastischer und vollkommen glatter Kugeln von gleicher Masse m und gleichem kleinen, aber nicht unendlich kleinen Radius r zugrunde. Diese Kugeln bewegen sich mit konstanter, geradliniger Translationsgeschwindigkeit in einem endlichen Raum vom Volumen V, der allseitig von festen, vollkommen elastischen und vollkommen glatten Wänden begrenzt wird.

Die Größe und die Richtung der Translationsgeschwindigkeit jeder einzelnen dieser n Kugeln sind für eine bestimmte Anfangszeit gegeben. Die Geschwindigkeit einer dieser Kugeln und ihre Richtung ändern sich nur dann, wenn die Kugel nach den Gesetzen des Stoßes vollkommen glatter und vollkommen elastischer Körper mit einer anderen Kugel oder mit einer Wand zusammenstößt.

Die Kugeln besitzen zur Anfangszeit keine Rotationsgeschwindigkeit und können als vollkommen glatte Körper durch einen Zusammenstoß keine Rotationsgeschwindigkeit um irgendwelche Achsen erhalten.

Die Geschwindigkeit einer dieser Kugeln und ihre Komponenten nach den Achsen eines in dem betrachteten Raume festen, rechtwinkligen Koordinatensystems bezeichnen wir vor und nach dem Zusammenstoß mit

$$c_n^2 = \xi_n^2 + \eta_n^2 + \zeta_n^2 \tag{1}$$

und

$$c'_n{}^2 = \xi'_n{}^2 + \eta'_n{}^2 + \zeta'_n{}^2.$$

Die Komponenten der Geschwindigkeit einer dieser Kugeln vor und nach einem Zusammenstoß genügen den Gleichungen

$$\begin{aligned} \xi'_1 &= \xi_1 - l\,W & \qquad \xi'_2 &= \xi_2 + l\,W \\ \eta'_1 &= \eta_1 - m\,W & \qquad \eta'_2 &= \eta_2 + m\,W \\ \zeta'_1 &= \zeta_1 - n\,W & \qquad \zeta'_2 &= \zeta_2{}^2 + n\,W. \end{aligned} \tag{2}$$

$$W = l\,(\xi_1 - \xi_2) + m\,(\eta_1 - \eta_2) + n\,(\zeta_1 - \zeta_2), \tag{3}$$

worin l, m, n die Richtungscosinus der die Mittelpunkte der beiden Kugeln verbindenden Centrilinie im Augenblick des Zusammenstoßes bedeuten.

Für den vollkommen elastischen Zusammenstoß zweier vollkommen glatter Kugeln von gleicher Masse und gleichem Radius bestehen die Invarianten

$$\begin{aligned} &m\xi_1 + m\xi_2 \\ &m\eta_1 + m\eta_2 \\ &m\zeta_1 + m\zeta_2 \end{aligned} \tag{4}$$

$$\frac{m}{2}(\xi_1{}^2 + \eta_1{}^2 + \zeta_1{}^2) + \frac{m}{2}(\xi_2{}^2 + \eta_2{}^2 + \zeta_2{}^2). \tag{5}$$

Multiplizieren wir die Invarianten 4 der Reihe nach mit den beliebigen Konstanten $-\alpha_\lambda$, $-\beta_\mu$, $-\gamma_\nu$, und addieren die Produkte und den Ausdruck

$$m\alpha_\lambda{}^2 + m\beta_\mu{}^2 + m\gamma_\nu{}^2$$

zu Invariante 5, so erhalten wir die allgemeinste Invariante des elastischen Stoßes

$$\begin{aligned} &\frac{m}{2}\left[(\xi_1 - \alpha_\lambda)^2 + (\eta_1 - \beta_\mu)^2 + (\zeta_1 - \gamma_\nu)^2\right] \\ + &\frac{m}{2}\left[(\xi_2 - \alpha_\lambda)^2 + (\eta_2 - \beta_\mu)^2 + (\zeta_2 - \gamma_\nu)^2\right]. \end{aligned} \tag{6}$$

Von diesen Invarianten 6 besitzt eine spezielle Form besondere Wichtigkeit für die folgenden Untersuchungen.

Das mittlere Geschwindigkeitsquadrat und die mittleren Quadrate der Geschwindigkeitskomponenten aller n Kugeln werden durch die Gleichungen

$$\sum_n \xi^2 = n\overline{\xi^2} \qquad \sum_n \eta^2 = n\overline{\eta^2} \qquad \sum_n \zeta^2 = n\overline{\zeta^2} \tag{7}$$

$$\overline{\xi^2} + \overline{\eta^2} + \overline{\zeta^2} = \overline{c^2} = \tilde{c}^2 \tag{8}$$

gegeben. Wir wählen die Größen α_λ, β_μ, γ_ν so, daß sie die Bedingungen

$$\alpha_\lambda = \tilde{c}\cos\lambda \qquad \beta_\mu = \tilde{c}\cos\mu \qquad \gamma_\nu = \tilde{c}\cos\nu \tag{9}$$

$$\alpha_\lambda{}^2 + \beta_\mu{}^2 + \gamma_\nu{}^2 = \tilde{c}^2 = \overline{c^2} \tag{10}$$

erfüllen.

Diese Form der Invariante 6 ist die allgemeinste Invariante des vollkommen elastischen Stoßes zweier vollkommen glatter Kugeln, die im Augenblick des Stoßes die Centrilinie mit den Richtungscosinus

$$l = \cos\lambda \qquad m = \cos\mu \qquad n = \cos\nu \tag{11}$$

besitzen.

Wir stellen uns die Aufgabe, zu untersuchen, nach welchem Gesetz die Verteilung der Größe und der Richtung der Geschwindigkeiten auf die Kugeln sich ändert, ob ferner ein bestimmter eindeutiger Endzustand existiert, welcher durch weitere Zusammenstöße nicht mehr verändert wird, und wie die Geschwindigkeiten in diesem Endzustand auf die Kugeln verteilt sind.

Diese Untersuchungen führen wir durch unter der Voraussetzung, daß die Gesamtheit der Kugeln den folgenden Bedingungen genügt.

Es werden aus dem Gesamtraum V beliebig kleine, aber immer noch endlich kleine Volumelemente $\varDelta V$ herausgegriffen, die eine sehr große aber immer noch endliche Anzahl von Kugeln enthalten. Dann lauten diese Bedingungen:

1 a. Die Kugeldichte, d. h. die Zahl der Kugeln in der Volumeinheit, eines bestimmten Volumelementes $\varDelta V$ ist konstant.

1 b. Die Kugeldichte ist gleich in allen Elementen $\varDelta V$ des Raumes V.

2 a. Der Mittelwert der lebendigen Kraft der Kugeln eines bestimmten Elementes ΔV ist konstant.

2 b. Der Mittelwert der lebendigen Kraft der Kugeln ist gleich in allen Elementen ΔV des Raumes V.

3. Der Mittelwert der lebendigen Kraft der Kugeln einer bestimmten Geschwindigkeitsrichtung eines bestimmten Elementes ΔV ist gleich für alle Richtungen.

4. Die Bedingungen 1—3 gelten für alle möglichen Einteilungen des Raumes V in Elemente ΔV und sind vollständig unabhängig von der Art wie die Einteilung vorgenommen wird.

Führen wir hier schon die erst später zu definierenden Begriffe Temperatur und Druck ein, so haben wir die Voraussetzung: Im Raum V besteht an allen Stellen gleiche Kugeldichte, gleiche Temperatur und nach allen Richtungen gleicher Druck.

Zu den Voraussetzungen ist noch zu bemerken, daß nicht notwendig die Verteilung der lebendigen Kraft um den Mittelwert in einem bestimmten Element ΔV für alle Richtungen die gleiche oder symmetrisch sein muß.

2. Die Verteilungsfunktion der Geschwindigkeiten. [1]

Befindet sich eine Kugel zur Zeit t in einem Volumelement dV_a, dessen Koordinaten zwischen den Grenzen

$$\begin{matrix} x_{a_1} & x_{a_1} + dx_{a_1} \\ y_{a_2} & y_{a_2} + dy_{a_2} \\ z_{a_3} & z_{a_3} + dz_{a_3} \end{matrix} \tag{15)}$$

liegen, während ihre Geschwindigkeitskomponenten zwischen die Grenzen

$$\begin{matrix} \xi_{k_1} & \xi_{k_1} + d\xi_{k_1} \\ \eta_{k_2} & \eta_{k_2} + d\eta_{k_2} \\ \zeta_{k_3} & \zeta_{k_3} + d\zeta_{k_3} \end{matrix} \tag{16)}$$

fallen, so sagen wir, die Kugel befinde sich gleichzeitig in dem Volumenelement

$$dV_a = dx_{a_1}\, dy_{a_2}\, dz_{a_3} \tag{17)}$$

und dem Geschwindigkeitselement

$$d\bar{\omega}_k = d\xi_{k_1}\, d\eta_{k_2}\, d\zeta_{k_3}. \tag{18)}$$

1) Wir benutzen zur Bezeichnung endlicher Differenzen die für Differentiale übliche Schreibweise, da für partielle Differenzen keine gleich übersichtliche Bezeichnungsweise möglich ist.

Das Volum V und der gesamte Geschwindigkeitsbereich Φ werden definiert durch die Gleichungen:

$$V = \int_{x_1}^{x_2}\int_{y_1}^{y_2}\int_{z_1}^{z_2} dx_{a_1}\, dy_{a_2}\, dz_{a_3} \qquad 19)$$

$$\Phi = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} d\xi_{k_1}\, d\eta_{k_2}\, d\zeta_{k_3}. \qquad 20)$$

Die Integralzeichen der beiden Ausdrücke 19, 20 vertreten die Stelle von Summationszeichen.

Die Zahl der Volumelemente dV_a und der Geschwindigkeitsbereiche $d\tilde{\omega}_k$ ist sehr groß, aber nicht unendlich groß.

Wir machen die Annahme, es existiere eine Funktion

$$f(x_{a_1},\, y_{a_2},\, z_{a_3};\ \xi_{k_1},\, \eta_{k_2},\, \zeta_{k_3};\ t) \qquad 21)$$

der Koordinaten und der Geschwindigkeitskomponenten der Kugeln sowie der Zeit, die angebe wie viele Kugeln sich in dem Einheitsbereich des Volum-Geschwindigkeitselementes $dV_a\, d\tilde{\omega}_k$ zur Zeit t befinden. Die Anzahl n_{ak} der in diesem Element enthaltenen Kugeln ist also

$$n_{ak} = f\, dV_a\, d\tilde{\omega}_k. \qquad 22)$$

In dem Volumen V haben wir dann

$$n_k = \int_V f\, dV_a\, d\tilde{\omega}_k \qquad 23)$$

Kugeln, deren Geschwindigkeit in dem Bereich $d\tilde{\omega}_k$ liegt. Die Gesamtzahl n aller Kugeln wird

$$n = \int_V\int_\Phi f\, dV_a\, d\tilde{\omega}_k. \qquad 24)$$

Es ist also

$$n_k = \frac{\partial n}{\partial \tilde{\omega}_k}\, d\tilde{\omega}_k \qquad n_{ak} = \frac{\partial^2 n}{\partial V_a\, \partial \tilde{\omega}_k}\, dV_a\, d\tilde{\omega}_k. \qquad 25)$$

Die Anzahl n_a aller Kugeln des Volumelementes dV_a wird bestimmt durch den Ausdruck

$$n_a = \frac{\partial n}{\partial V_a}\, dV_a = \int_\Phi f\, dV_a\, d\tilde{\omega}_k. \qquad 26)$$

Nach Voraussetzung 1 a ist diese Zahl für alle Zeiten konstant. Es ist also

$$\frac{dn_a}{dt} = \frac{d}{dt}\int_{\Phi} f\, dV_a\, d\tilde{\omega}_k = 0. \tag{27}$$

Die Funktion f kann daher jedenfalls die Zeit nicht explizit enthalten. Da ferner f für alle Volumelemente dV_a den gleichen Wert hat, können auch die Variabeln x_{a_1}, y_{a_2}, z_{a_3} nicht in die Funktion eingehen. Aus dem gleichen Grunde kann die Funktion f, wenn sie ξ_{k_1}, η_{k_2}, ζ_{k_3} überhaupt enthält, diese Variabeln nur in Form einer Invariante enthalten.

Nun ist aber n_k, die Zahl der in dem Geschwindigkeitsbereich $d\tilde{\omega}_k$ enthaltenen Kugeln, mit der Zeit veränderlich. Die Funktion f muß daher andere Variabeln enthalten, die mit der Zeit veränderlich sind. Die einzige Ursache, die eine Kugel aus einem Geschwindigkeitsbereich in einen anderen versetzen kann, ist ein Zusammenstoß zweier Kugeln. Die einzige Variable, die uns noch zur Verfügung steht, ist also die Zahl der Zusammenstöße, denn durch jeden Zusammenstoß nimmt die Zahl der Kugeln um eine Einheit zu oder ab.

Bezeichnen wir mit dx_k und dy_k die Zahl der in der Zeit dt in der Einheit des Bereichs $dV_a\, d\tilde{\omega}_k$ durch Zusammenstöße aus- oder eintretenden Kugeln, so haben wir für die Zeiteinheit die Gleichung

$$\frac{dn_k}{dt} = \int_V \frac{df}{dt}\, dV_a\, d\tilde{\omega}_k = \int_V \left[-\frac{dx_k}{dt} + \frac{dy_k}{dt}\right] dV_a\, d\tilde{\omega}_k. \tag{28}$$

Integrieren wir diesen Ausdruck nach t und bezeichnen die Anzahl der im Anfangszustand zur Zeit $t = 0$ in der Einheit des Bereichs $d\tilde{\omega}_k\, dV_a$ enthaltenen Kugeln mit a_k, so ist

$$n_k = \int_V [a_k - x_k + y_k]\, dV_a\, d\tilde{\omega}_k. \tag{29}$$

Die Gesamtzahl n aller Kugeln des Raumes V erhalten wir durch Integration von 29 über den ganzen Geschwindigkeitsbereich Φ in der Form

$$n = \int_{\Phi}\int_V [a_k - x_k + y_k]\, dV_a\, d\tilde{\omega}_k. \tag{30}$$

Die in den Integranden enthaltenen Größen a_k, x_k, y_k sind ganze Zahlen. Ihre numerischen Werte sind für die einzelnen Bereiche $d\tilde{\omega}_k dV_a$ gegeben und sind also Funktionen von ξ_{k_1}, η_{k_2}, ζ_{k_3}, ohne daß es möglich ist, diese Abhängigkeit als analytischen Ausdruck mit den Variabeln ξ_{k_1}, η_{k_2}, ζ_{k_3} darzustellen. Denn wie wir gesehen haben, kann ein solcher Ausdruck diese Variabeln nur als Invariante, in diesem Falle als eine Konstante, enthalten.

Das Integral ist gleichbedeutend mit der Summe aller zu den einzelnen Bereichen $d\tilde{\omega}_k dV_a$ gehörenden ganzen Zahlen a_k, x_k, y_k. Bezeichnen wir diese Summen genommen über den Bereich Φ mit a, x, y, so ist

$$n = \int_V [a - x + y]\, dV_a. \tag{31}$$

Wir haben hierdurch die Zahl der in einem Bereich $d\tilde{\omega}_k dV_a$ enthaltenen Kugeln dargestellt als Funktion der Anzahl der Zusammenstöße, durch welche Kugeln des Bereiches ein- oder austreten. Diese Zusammenstöße werden aber verursacht durch Zusammentreffen der Kugeln des Bereiches $d\tilde{\omega}_k dV_a$ mit den Kugeln aller anderen in dem ganzen Geschwindigkeitsbereich Φ enthaltenen Bereiche $d\tilde{\omega}_l dV_a$ des gleichen Volumelementes dV_a.

Wollen wir allein die Zusammenstöße der Kugeln des Bereiches $d\tilde{\omega}_k dV_a$ mit denen eines bestimmten anderen Bereiches $d\tilde{\omega}_l dV_a$ herausgreifen, so müssen wir die dem Bereich $d\tilde{\omega}_l dV_a$ entsprechenden Anteile a_{kl}, x_{kl}, y_{kl} der Größen a_k, x_k, y_k suchen. Wie wir die Größen a, x, y als Integrale von $a_k d\tilde{\omega}_k$, $x_k d\tilde{\omega}_k$, $y_k d\tilde{\omega}_k$ bestimmt haben, so finden wir die Größen a_{kl}, x_{kl}, y_{kl} als deren partielle Differentiale nach $d\tilde{\omega}_l$. Wir haben also

$$n_{kl} = \frac{\partial^2 n}{\partial\tilde{\omega}_k\, \partial\tilde{\omega}_l}\, d\tilde{\omega}_k\, d\tilde{\omega}_l = \int_V [a_{kl} - x_{kl} + y_{kl}]\, d\tilde{\omega}_k\, d\tilde{\omega}_l\, dV_a \tag{32}$$

und

$$n = \int_V \int_\Phi \int_\Phi [a_{kl} - x_{kl} + y_{kl}]\, d\tilde{\omega}_k\, d\tilde{\omega}_l\, dV_a. \tag{33}$$

Durch die Angabe der beiden Bereiche, welchen die zusammenstoßenden Kugeln angehören, ist ein Zusammenstoß noch nicht vollständig definiert. Wir müssen noch angeben, welche Lage ihre Centrilinie der Kugeln im Augenblick des Stoßes besitzt.

Liegen die Richtungswinkel dieser Linie für eine bestimmte Kugel des Bereichs $d\tilde{\omega}_k$ zwischen den Grenzen

$$\begin{array}{ll} \lambda_{\varkappa_1} & \lambda_{\varkappa_1} + d\lambda_{\varkappa_1} \\ \mu_{\varkappa_2} & \mu_{\varkappa_2} + d\mu_{\varkappa_2} \\ \nu_{\varkappa_3} & \nu_{\varkappa_3} + d\nu_{\varkappa_3}\,, \end{array} \tag{34}$$

so sagen wir, der Zusammenstoß liege im Bereich

$$d\vartheta_\varkappa = d\lambda_{\varkappa_1}\, d\mu_{\varkappa_2}\, d\nu_{\varkappa_3}. \tag{35}$$

Wollen wir alle derartigen Kugeln unter den n_k Kugeln des Bereichs $d\tilde{\omega}_k\, dV_a$ herausgreifen, so müssen wir diese Größe nach $d\vartheta_\varkappa$ partiell differenzieren. Bezeichnen wir die dem Bereich $d\vartheta_\varkappa$ entsprechenden Anteile von a_k, x_k, y_k mit $a_{k\varkappa}$, $x_{k\varkappa}$, $y_{k\varkappa}$, so erhalten wir

$$n_{k\varkappa} = \frac{\partial n_k}{\partial \vartheta_\varkappa} = \frac{\partial^2 n}{\partial \tilde{\omega}_k\, \partial \vartheta_\varkappa}\, d\tilde{\omega}_k\, d\vartheta_\varkappa = \int\limits_V [a_{k\varkappa} - x_{k\varkappa} + y_{k\varkappa}]\, d\tilde{\omega}_k\, d\vartheta_\varkappa\, dV_a. \tag{36}$$

Die gleiche Überlegung führt uns für die Anzahl der Paare von Kugeln der beiden Bereiche $d\tilde{\omega}_k\, dV_a$ und $d\tilde{\omega}_l\, dV_a$, die so zusammenstoßen, daß beide Kugeln im Bereich $d\vartheta_\varkappa$ liegen, zu dem Ausdruck:

$$\begin{aligned} n_{kl\varkappa^2} &= \frac{\partial^2 n_{kl}}{\partial \vartheta_\varkappa{}^2} = \frac{\partial^2 n}{\partial \tilde{\omega}_k\, \partial \tilde{\omega}_l\, \partial \vartheta_\varkappa{}^2}\, d\tilde{\omega}_k\, d\tilde{\omega}_l\, d\vartheta_\varkappa{}^2 \\ &= \int\limits_V [a_{kl\varkappa^2} - x_{kl\varkappa^2} + y_{kl\varkappa^2}]\, d\tilde{\omega}_k\, d\tilde{\omega}_l\, d\vartheta_\varkappa{}^2\, dV_a. \end{aligned} \tag{36 b}$$

Für die Kugeldichte, d. h. die Anzahl der in der Einheit eines der Bereiche dV_a, $d\tilde{\omega}_k\, dV_a$, $d\tilde{\omega}_k\, d\vartheta_\varkappa\, dV_a$ usw. enthaltenen Kugeln haben wir nach dem Vorhergehenden

$$\begin{aligned} \nu &= a - x + y \\ \nu_k &= a_k - x_k + y_k \\ \nu_{k\varkappa} &= a_{k\varkappa} - x_{k\varkappa} + y_{k\varkappa}. \end{aligned} \tag{37}$$

Die Zahl der in der Zeit- und Bereichseinheit stattfindenden Zusammenstöße, welche die Anzahl der Kugeln vermindern oder vermehren, wird gegeben durch die partiellen Differentialquotienten $\frac{\partial \nu}{\partial x}\,\frac{dx}{dt}$, $\frac{\partial \nu}{\partial y}\,\frac{dy}{dt}$ usw. dieser Größen.

3. Die Veränderung der Verteilungsfunktion der Geschwindigkeiten.

Die Stoßformel.

Eine Gesamtheit von Kugeln sei gegeben, welche den Voraussetzungen des ersten Abschnittes genügen. Die Geschwindigkeitsverteilung innerhalb eines Volumelementes dV_a werde durch die Funktionen 37 des zweiten Abschnittes dargestellt und sei für einen bestimmten Anfangszustand und die Anfangszeit $t = 0$ willkürlich vorgeschrieben.

Im Anfangszustand ist in einem bestimmten Geschwindigkeitsbereich im allgemeinen nicht die gleiche Anzahl von Kugeln vorhanden wie im Endzustand. Es können jedoch Bereiche vorkommen, die in beiden Zuständen die gleiche Kugelzahl besitzen, und solche, die in einem oder beiden Zuständen überhaupt keine Kugeln enthalten.

Wir teilen nun die Geschwindigkeitsbereiche in zwei Klassen. In die erste Klasse ordnen wir sämtliche Geschwindigkeitsbereiche ein, deren Kugelzahl abnimmt. Zur zweiten Klasse gehören alle übrigen Bereiche.

Die Kugeldichte eines Bereiches $d\tilde{\omega}_k \, dV_a$ der ersten Klasse bezeichnen wir zur Anfangszeit mit a_k, diejenige eines Bereiches $d\tilde{\omega}_l \, dV_a$ der zweiten Klasse mit b_l.

Die Kugeldichte beider Bereiche für eine beliebige Zeit sei ν_k^a und ν_l^b.

Den Gesamtbereich Φ aller Geschwindigkeiten teilen wir entsprechend den beiden Klassen von Geschwindigkeiten in die beiden Teilbereiche Φ_a und Φ_b derart, daß

$$\Phi = \Phi_a + \Phi_b$$

ist.

Durch jeden Zusammenstoß zweier Kugeln nimmt die Zahl der in den zugehörigen Bereichen enthaltenen Kugeln im allgemeinen um eine Einheit ab oder zu.

Wir haben zunächst zu untersuchen, welchen Einfluß die verschiedenen möglichen Paarungsfälle zweier Kugeln verschiedener oder gleicher Klasse auf diese Zu- oder Abnahme ausüben.

Versetzt ein Zusammenstoß zwei Kugeln aus Bereichen der ersten Klasse $d\tilde{\omega}_k dV_a$, $d\tilde{\omega}_l dV_a$ in Bereiche der zweiten Klasse $d\tilde{\omega}_m dV_a$, $d\tilde{\omega}_n dV_a$, so ist die Kugeldichte dieser Bereiche vor dem Stoße für einen beliebigen Zeitpunkt

$$\begin{array}{ll} a_k - x_k + y_k & a_l - x_l + y_l \\ b_m + x_m - y_m & b_n + x_n - y_n. \end{array}$$

Durch den Stoß wird die Anzahl der Kugeln der beiden Einheitsbereiche erster Klasse um je eine Einheit vermindert, die der zweiten um eine Einheit vermehrt. Wir haben also nach dem Stoß

$$\begin{array}{ll} a_k - x_k - 1 + y_k & a_l - x_l - 1 + y_l \\ b_m + x_m + 1 - y_m & b_n + x_n + 1 - y_n. \end{array}$$

Die Summen dieser Ausdrücke genommen über alle Bereiche des Bereiches Φ sind vor und nach dem Stoß

$$\begin{array}{ll} a - x + y & b + x - y \\ a - x - 2 + y & b + x + 2 - y. \end{array}$$

Versetzt dagegen der Zusammenstoß zwei Kugeln zweiter Klasse in die erste, so haben wir nach dem Stoß

$$\begin{array}{ll} b_m + x_m - y_m - 1 & b_n + x_n - y_n - 1 \\ a_k - x_k + y_k + 1 & a_l - x_l + y_l + 1 \end{array}$$

und die Summen

$$\begin{array}{ll} b + x - y - 2 & a - x + y + 2. \end{array}$$

In beiden Fällen wächst also die Anzahl der Kugeln der Einheitsbereiche der einen Klasse durch derartige Zusammenstöße um ebensoviel wie die der anderen Klasse abnimmt.

Verläuft der Zusammenstoß so, daß zwei Kugeln der ersten Klasse in der ersten Klasse verbleiben, so haben wir vor dem Stoß

$$\begin{array}{ll} a_k - x'_k + y'_k & a_l - x'_l + y'_l \\ a_m - x'_m + y'_m & a_n - x'_n + y'_n, \end{array}$$

nach dem Stoß

$$\begin{array}{ll} a_k - x'_k - 1 + y'_k & a_l - x'_l - 1 + y'_l \\ a_m - x'_m + y'_m + 1 & a_n - x'_n + y'_n + 1 \end{array}$$

für die Kugeldichte der entsprechenden Bereiche. Die Summe über alle Bereiche erster Klasse hat vor und nach dem Zusammenstoß den gleichen Wert

$$a - x' + y'.$$

Die Kugeldichte der ersten Klasse wird also durch solche Zusammenstöße nicht geändert. Ebenso ändert sich die Kugeldichte der zweiten Klasse

$$b + x'' - y''$$

nicht durch Zusammenstöße, welche Kugeln aus Bereichen zweiter Klasse in andere Bereiche zweiter Klasse versetzen.

Stößt ferner eine Kugel eines Bereiches erster Klasse mit einer Kugel aus einem Bereich zweiter Klasse zusammen, so bleibt die Kugeldichte der beiden Klassen ungeändert, einerlei ob die Kugeln beide in Bereichen gleicher Klasse verbleiben oder beide in Bereiche der anderen Klasse übergehen.

Wir haben nach dem Stoß im ersten Fall die Kugeldichte

$$\begin{array}{ll} a_k - x'''_k - 1 + y'''_k & b_l + x'''_l - y'''_l - 1 \\ a_m - x'''_m + y'''_n + 1 & b_n + x'''_n + 1 - y'''_n \end{array}$$

und im zweiten

$$\begin{array}{ll} a_k - x'''_k - 1 + y'''_k & b_l + x'''_l - y'''_l - 1 \\ b_m + x'''_m + 1 - y'''_m & a_n - x'''_n + y'''_n + 1. \end{array}$$

In beiden Fällen werden also die Summen

$$a - x''' + y''' \qquad b + x''' - y'''$$

durch den Zusammenstoß nicht beeinflußt.

Die letzte Möglichkeit endlich ist die, daß zwei Kugeln aus Bereichen gleicher Klasse zusammenstoßen, von denen eine ihre Klasse behält, während die andere sie verliert.

Die Kugeldichte zweier Bereiche erster Klasse ist

$$\begin{array}{ll} a_k - u_k - 1 + v_k & a_l - u_l - 1 + v_l \\ a_m - u_m + v_m + 1 & b_n + u_n + 1 - v_n. \end{array}$$

Verläuft der Stoß in umgekehrter Richtung, so ist sie

$$\begin{array}{ll} a_k - u_k - 1 + v_k & b_l + u_l - v_l - 1 \\ a_m - u_m + v_m + 1 & a_n - u_n + v_n + 1. \end{array}$$

Die Summen über alle Bereiche der beiden Klassen sind also

$$\begin{array}{lll} & a - u - 1 + v & b + u + 1 - v \\ \text{und} & a - u + v + 1 & b + u - v - 1. \end{array}$$

Für die entsprechenden Zusammenstöße, bei denen auf einer Seite zwei Kugeln zweiter Klasse beteiligt sind, finden wir

$$a - s - 1 + t \qquad b + s + 1 - t$$

und

$$a - s + t + 1 \qquad b + s - t - 1.$$

Es gibt also zwölf verschiedene Möglichkeiten für Zusammenstöße, welche die Kugeldichte bestimmter Bereiche $d\tilde{\omega}_k \, dV_a$ verändern, und die Zahl der Zusammenstöße ist daher eine Funktion von zwölf Variabeln.

Für die Bereiche $d\tilde{\omega}_k \, dV_a$, $d\tilde{\omega}_l \, dV_a$ haben wir als allgemeinsten Ausdruck für die Kugeldichten

$$\begin{aligned} \nu^a_k = {} & a_k - x_k + y_k - u_k + v_k - s_k + t_k \\ & - x'_k + y'_k - x''_k + y''_k - x'''_k + y'''_k \end{aligned} \tag{38}$$

$$\begin{aligned} \nu^b_m = {} & b_m + x_m - y_m + u_m - v_m + s_m - t_m \\ & + x'_m - y'_m + x''_m - y''_m + x'''_m - y_m'''. \end{aligned}$$

Bei der Summierung über alle in den Bereichen Φ_a und Φ_b enthaltenen Einzelbereiche verschwindet die Summe der Variabeln x'_k, x''_k, x_k''', y'_k, y''_k, y'''_k. Es ist also die Gesamtdichte

$$\begin{aligned} \nu^a &= a - x + y - u + v - s + t = a - z - w - r \\ \nu^b &= b + x - y + u - v + s - t = b + z + w + r. \end{aligned} \tag{39}$$

Ganz entsprechende Ausdrücke erhalten wir für die Zahl der in dem Einheitsbereich der Bereiche $d\tilde{\omega}_k \, d\vartheta_\varkappa \, dV_a$ enthaltenen Kugeln. Wir schreiben sie

$$\begin{aligned} \nu^a_{k\varkappa} &= a_{k\varkappa} - z_{k\varkappa} - w_{k\varkappa} - r_{k\varkappa} - z'_{k\varkappa} - z''_{k\varkappa} - z'''_{k\varkappa} \\ \nu^b_{m\varkappa} &= b_{m\varkappa} + z_{m\varkappa} + w_{m\varkappa} + r_{m\varkappa} + z'_{m\varkappa} + z''_{m\varkappa} + z'''_{m\varkappa}. \end{aligned} \tag{40}$$

Die totale Veränderung der Anzahl der in der Einheit des Bereichs $d\tilde{\omega}_k \, dV_a$ der ersten Klasse vorhandenen ν^a_k Kugeln in der Zeiteinheit ist gleichbedeutend mit der Zahl der Zusammenstöße, welche diese Kugeln in der Zeiteinheit durchmachen, und wird erhalten durch Differentiation von ν^a_k nach t. Sie ist also

$$\frac{d}{dt}\,\nu^a_k = \frac{d}{dt}\left[a_k - x_k + y_k - u_k + v_k - s_k + t_k - x'_k + y'_k\right] \tag{41}$$

und entsprechend für die zweite Klasse:

$$\frac{d}{dt}\,\nu^b_m = \frac{d}{dt}\left[b_m + x_m - y_m + u_m - v_m + s_m - t_m + x'_m - y'_m\right].$$

Die Zahl der Zusammenstöße einer Kugel des Bereichs $d\tilde{\omega}_k\, dV_a$ mit allen Kugeln erster Klasse wird gegeben durch das partielle Differential dieses Ausdrucks nach der Veränderlichen, die zu dieser Stoßart gehören. Wir erhalten z. B., wenn beide Kugeln durch den Zusammenstoß in die zweite Klasse versetzt werden,

$$\frac{\partial \nu_k^a}{\partial x_k} \frac{dx_k}{dt} = -\frac{dx_k}{dt} \tag{42}$$

und hieraus durch eine zweite partielle Differentiation nach $d\tilde{\omega}_l$ die Zahl der Zusammenstöße zwischen Kugeln der Bereiche $d\tilde{\omega}_k\, dV_a$ und $d\tilde{\omega}_l\, dV_a$ während der Zeiteinheit:

$$-\frac{d}{dt} \frac{\partial x_k}{\partial \tilde{\omega}_l} = -\frac{dx_{kl}}{dt}. \tag{42 a}$$

Ganz entsprechend finden wir die Stoßzahl in der Zeiteinheit der Kugeln der Bereiche $d\tilde{\omega}_m\, dV_a$ und $d\tilde{\omega}_n\, dV_a$ in der Form:

$$-\frac{d}{dt} \frac{\partial y_m}{\partial \tilde{\omega}_n} = -\frac{dy_{mn}}{dt}. \tag{42 b}$$

Die Ableitungen für die anderen Stoßarten bieten keine Schwierigkeiten.

Für die Anzahl $-\frac{dx_{kl}}{dt}$ der Zusammenstöße der Kugeln der Bereiche $d\tilde{\omega}_k\, dV_a$ und $d\tilde{\omega}_l\, dV_a$ in der Zeit- und Volumeinheit, können wir noch einen zweiten Ausdruck angeben. Diese Zahl ist proportional den Zahlen $\nu_k^a\, d\tilde{\omega}_k$ und $\nu_l^a\, d\tilde{\omega}_l$ der in der Volumeinheit dieser beiden Bereiche enthaltenen Kugeln. Sie muß also auch dem Produkt $\nu_k^a\, \nu_l^a\, d\tilde{\omega}_k\, d\tilde{\omega}_l$ dieser Zahlen proportional sein. Da dieses Produkt stets positiv ist, setzen wir den Proportionalitätsfaktor gleich $-k_{1kl}$. Wir haben dann:

$$-\frac{dx_{kl}}{dt} = -k_{1kl}(a_k - z_k - w_k - r_k - z'_k)(a_l - z_l - w_l - r_l - z'_l)\, d\tilde{\omega}_k\, d\tilde{\omega}_l$$

und entsprechend: 43)

$$-\frac{dy_{mn}}{dt} = -k_{2mn}(b_m + z_m + w_m + r_m + z'_m)(b_m + z_m + w_m + r_m + z'_m)\, d\tilde{\omega}_m\, d\tilde{\omega}_n.$$

Integrieren wir diese Gleichungen doppelt über die Bereiche Φ_a und Φ_b, so wird nach leichter Umformung:

$$-\frac{d}{dt}\int_{\Phi_a}\int_{\Phi_b}\frac{\partial^2 x}{\partial\tilde{\omega}_k\,\partial\tilde{\omega}_l}\,d\tilde{\omega}_k\,d\tilde{\omega}_l \tag{44}$$

$$= -k_1\int_{\Phi_a}\int_{\Phi_b}(a_k - z_k - w_k - r_k - z'_k)(a_l - z_l - w_l - r_l - z'_l)\,d\tilde{\omega}_k\,d\tilde{\omega}_l$$

$$-\frac{d}{dt}\int_{\Phi_b}\int_{\Phi_b}\frac{\partial^2 y}{\partial\tilde{\omega}_m\,\partial\tilde{\omega}_n}\,d\tilde{\omega}_m\,d\tilde{\omega}_n$$

$$= -k_2\int_{\Phi_b}\int_{\Phi_b}(b_m + z_m + w_m + r_m + z'_m)(b_n + z_n + w_n + r_n + z'_n)\,d\tilde{\omega}_m\,d\tilde{\omega}_n$$

Die Größen k_{1kl}, k_{2mn} haben für einen bestimmten Zeitpunkt konstante für die verschiedenen Bereiche numerisch gegebene Werte. Nach dem Mittelwertsatz treten bei der Integration Mittelwerte k_1 und k_2 dieser Größen vor das Integral, die Funktionen von t sein können.

Aus 44 erhalten wir:

$$-\frac{dx}{dt} = -k_1(a - z - w - r)(a - z - w - r) \tag{45}$$

$$-\frac{dy}{dt} = -k_2(b + z + w - r)(b + z + w + r)$$

und: $$\frac{dz}{dt} = \frac{d}{dt}(x - y) = k_1(a - z - w - r)^2 - k_2(b + z + w + r)^2. \tag{46}$$

Daß die Integration in dieser Form zulässig ist, zeigt folgende Überlegung. Da die Buchstaben k und l nur eine doppelte Bezeichnung für dieselben Größen sind, können wir in dem Doppelintegral l durch k ersetzen und es in das Quadrat eines einfachen Integrals umwandeln. Es ist also:

$$\int_{\Phi_a}\int_{\Phi_a}\nu_k^a\,\nu_l^a\,d\tilde{\omega}_k\,d\tilde{\omega}_l = \left[\int_{\Phi_a}\nu_k^a\,d\tilde{\omega}_k\right]^2 = (\nu^a)^2.$$

Aus den beiden Gleichungen 43 erhalten wir unmittelbar

$$\frac{dz_{kl}}{dt} = \frac{d}{dt}[x_{kl} - y_{mn}] = k_{1\,kl}(a_k - z_k - w_k - r_k - z'_k - z''_k - z'''_k)^2 \qquad 47)$$

$$- k_{2\,mn}(b_m + z_m + w_m + r_m + z'_m + z''_m + z'''_m)^2.$$

Durch die zur Variabeln y gehörenden Zusammenstöße verlieren die beiden Klassen der einen Kugelkombination ebensoviel Kugeln wie die Klassen der anderen Kombination gewinnen. Es ist daher

$$\frac{dy_{kl}}{dt} = \frac{dy_{mn}}{dt}$$

und

$$\frac{d}{dt}(x_{kl} - y_{mn}) = \frac{d}{dt}(x_{kl} - y_{kl}) = \frac{dz_{kl}}{dt}.$$

Gleichung 47 bezieht sich auf alle überhaupt stattfindenden Zusammenstöße der ersten Kombination. Um hieraus eine Gleichung zu erhalten, die sich nur auf diejenigen Zusammenstöße bezieht, bei denen im Augenblick des Stoßes die Centrilinie der beiden Kugeln im Bereich $d\vartheta_\varkappa$ liegt, müssen wir Gleichung 47 zweimal nach $d\vartheta_\varkappa$ differenzieren. Wir erhalten die Gleichung

$$\frac{d}{dt} z_{kl\varkappa^2} = k_{1kl}(a_{k\varkappa} - z_{k\varkappa} - w_{k\varkappa} - r_{k\varkappa} - z'_{k\varkappa})^2 \qquad 48)$$

$$- k_{2mn}(b_{m\varkappa} + z_{m\varkappa} + w_{m\varkappa} + r_{m\varkappa} + z'_{m\varkappa})^2$$

die wir auch direkt hätten aufstellen können.

Nach dem gleichen Verfahren lassen sich die den anderen Kombinationen entsprechenden Gleichungen aufstellen. Wir erhalten also die beiden Systeme von Differentialgleichungen:

$$\frac{d}{dt} z_{kl\varkappa^2} = k_{1kl}\, \nu^a_{k\varkappa}\, \nu^a_{l\varkappa} - k_{2mn}\, \nu^b_{m\varkappa}\, \nu^b_{n\varkappa} \qquad 49)$$

$$\frac{d}{dt} w_{ko\varkappa^2} = k_{3ko}\, \nu^a_{k\varkappa}\, \nu^b_{o\varkappa} - k_{4mn}\, \nu^b_{m\varkappa}\, \nu^b_{n\varkappa}$$

$$\frac{d}{dt} r_{kl\varkappa^2} = k_{5kl}\, \nu^a_{k\varkappa}\, \nu^a_{l\varkappa} - k_{6im}\, \nu^a_{i\varkappa}\, \nu^b_{m\varkappa}$$

$$\frac{d}{dt} z'_{ko\varkappa^2} = k_{7ko}\, \nu^a_{k\varkappa}\, \nu^b_{o\varkappa} - k_{8im}\, \nu^a_{i\varkappa}\, \nu^b_{m\varkappa}$$

und

$$\frac{dz}{dt} = k_1 (a - z - w - r)^2 \qquad - k_2 (b + z + w + r)^2 \tag{50}$$

$$\frac{dw}{dt} = k_3 (a - z - w - r)(b + z + w + r) - k_4 (b + z + w + r)^2$$

$$\frac{dr}{dt} = k_5 (a - z - w - r)^2 \qquad - k_6 (a - z - w - r)(b + z + w + r)$$

$$\frac{dz'}{dt} = k_7 (a - z - w - r)(b + z + w + r) - k_8 (a - z - w - r)(b + z + w + r) \equiv 0.$$

Das Gleichungssystem 49 enthält eine Gleichung mehr wie System 50, da das der letzten Gleichung von 49 entsprechende Integral identisch verschwindet.

Die beiden Systeme von Differentialgleichungen 49 und 50 enthalten das vollständige Gesetz, nach welchem sich die Kugeldichte der Bereiche $d\tilde{\omega}_k \, d\tilde{\omega}_l \, d\vartheta_\varkappa \, dV_a$ und dV_a mit der Zeit ändert.

Eine besonders einfache Gestalt erhält das System 50, wenn wir die im allgemeinen nicht notwendige Voraussetzung $k_3 = k_6$ machen und

$$z + w + r = Z \qquad a = A \qquad b = B \tag{51}$$
$$k_1 + k_5 = K_1 \qquad k_2 + k_4 = K_2$$

setzen. Dann erhalten wir durch Addition die Gleichung:

$$\frac{dZ}{dt} = K_1 (A - Z)^2 - K_2 (B + Z)^2. \tag{52}$$

4. Der Endzustand der Geschwindigkeitsverteilung.

Zur Entscheidung der Frage, ob ein eindeutig bestimmter Endzustand der Geschwindigkeitsverteilung existiert, ist es erforderlich, das Integralsystem der Differentialgleichungen des vorhergehenden Abschnittes zu untersuchen.

Wir führen die Integration zunächst an einer Gleichung von der Form der vereinfachten Gleichung 52 aus.

Diese Gleichung sei

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)^2 - k_2 (b + x)^2. \tag{53}$$

Ein Endzustand wird erreicht, d. h. die Verteilung der Geschwindigkeiten wird nicht weiter verändert durch weitere Zusammenstöße, wenn die rechte Seite von Gleichung 53 verschwindet. Dieses Verschwinden entscheidet aber zugleich auch über das Vorhandensein und die Lage der singulären Punkte der Differentialgleichung.

Die Gleichung

$$k_1 (a - x)^2 - k_2 (b + x)^2 = 0$$

hat zwei reelle Wurzeln, von denen nur eine α_1 in dem Intervall

$$-b < x < a \tag{54}$$

liegen kann. Denn zeichnet man die beiden Kurven

$$y = k_1 (a - x)^2$$
$$y = k_2 (b + x)^2$$

in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, so sieht man sofort, daß sie in diesem Intervall sich nur einmal schneiden, also nur einmal den gleichen Wert der Ordinate annehmen können.

Wir haben daher für Gleichung 53 die Zerlegung und Umformung

$$\frac{dt}{dx} = \frac{1}{k(\alpha_1 - x)(\alpha_2 - x)}. \tag{55}$$

Das vollständige Integral der Differentialgleichung 55 hat die Gestalt:

$$t = \frac{1}{k(\alpha_1 - \alpha_2)} [\lg(\alpha_1 - x) - \lg(\alpha_2 - x)] + \text{const.} \tag{56}$$

Nun brauchen wir aber das vollständige Integral gar nicht zu kennen. Denn alle Werte von x außerhalb des Intervalls

$$-b < x < a$$

haben keinen physikalischen Sinn. In dem Augenblick, wo die Variable x eine der Grenzen erreicht, ist eine der beiden Klassen von Kugeln vollständig verschwunden. Der Vorgang ist daher zu Ende und läßt sich nicht über diese Grenzen hinaus verfolgen, da die Größen $a - x$ und $b + x$ wesentlich positiv sind.

Wir können uns also auf das partikuläre Integral beschränken, welches zu dem in diesem Intervall liegenden einfachen singulären Punkt $x = \alpha_1$ gehört.

Dieses partikuläre Integral erhalten wir, wenn wir Gleichung 55 nach dem LAURENT'schen Satz in eine Potenzreihe nach Potenzen von $(\alpha_1 - x)$ entwickeln.

Nach diesem Satz haben wir für eine Funktion f(z) die Entwicklung

$$f(z) = \frac{c_{-2}}{(z-\alpha)^2} + \frac{c_{-1}}{z-\alpha} + c_0 + c_1(z-\alpha) + c_2(z-\alpha)^2 +$$

worin die Koeffizienten durch die über einen bestimmten Konvergenzkreis genommenen Integrale

$$c_\nu = \int \frac{f(\zeta)}{(\zeta-\alpha)^{\nu+1}} d\zeta$$

gegeben werden.

Die Koeffizienten unserer Reihe sind also die Integrale

$$c_\nu = \int \frac{dx}{k(\alpha_2 - x)(\alpha_1 - x)^{\nu+1}}.$$

Da nach bekannten Sätzen der Funktionentheorie alle Glieder mit negativen Exponenten der Reihe mit Ausnahme des ersten verschwinden, finden wir:

$$\frac{dt}{dx} = \frac{a_{-1}}{\alpha_1 - x} + a_0 + a_1(\alpha_1 - x) + a_2(\alpha_2 - x)^2 + \dots . \qquad 57)$$

Das Integral dieser Reihe hat die Gestalt:

$$t = c_1 \lg(\alpha_1 - x) + c_0 + c_1(\alpha_1 - x) + c_2(\alpha_2 - x)^2 + \dots . \qquad 58)$$

Die gleiche Reihe erhalten wir auch aus dem Integral 56 durch Entwicklung von $\lg(\alpha_2 - x)$ nach positiven Potenzen von $(\alpha_1 - x)$. Diese Entwicklung ist jedoch nur ausführbar, solange die Bedingung

$$\alpha_1 - x < \alpha_2 - \alpha_1$$

erfüllt ist. Die Reihe 58 dagegen ist ganz allgemein gültig.

Durch Inversion der Reihe 58 erhalten wir ein partikuläres Integral der Gleichung 53 von der Form:

$$\alpha_1 - x = b_1 e^{-mt} + b_2^{-2mt} + \qquad 59)$$

Die Reihe der rechten Seite von 59 verschwindet für $t = \infty$ und verhält sich an diesem Punkt wie die Exponentialfunktion.

Für die Verteilung der Geschwindigkeiten existiert also in dem physikalisch realisierbaren Intervall der Variabeln ein eindeutiger End- oder Gleichgewichtszustand, der durch Zusammenstöße nicht weiter verändert wird.

Dieser Endzustand entspricht der Zeit $t = \infty$.

Der Wert von $(\alpha_1 - x)$ nähert sich mit wachsender Zeit asymptotisch dem Wert Null. Der Wert α_1 der Veränderlichen x ist also ein Grenzwert, dem sie sich beliebig nähert, ohne ihn auch bei über alle Grenzen zunehmender Zeit jemals zu erreichen.

Der Wert α_1 der Variable x kann nicht überschritten werden, denn nach Gleichung 58 entspricht jedem Wert von x größer als α_1 eine imaginäre Zeit.

Der Differentialquotient $\frac{dx}{dt}$ ist in dem Intervall

$$0 < x < \alpha_1$$

stets positiv.

Der Wert der Veränderlichen x nähert sich daher der Grenze α_1 stetig wachsend. Jede Geschwindigkeitsverteilung wird nur einmal erreicht und durchschritten. Ein wiederholtes Vorkommen der gleichen Verteilung findet nicht statt. Eine bestimmte Kugel kann jedoch eine bestimmte Geschwindigkeit beliebig oft annehmen.

Die Geschwindigkeit, mit der sich die Verteilung ihrem Endzustand nähert, nimmt mit wachsender Zeit fortdauernd ab, denn der zweite Differentialquotient

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -2\,[k_1\,(a - x) + k_2\,(b + x)]\,\frac{dx}{dt}$$

ist stets negativ, da der in der Klammer stehende Ausdruck in dem ganzen Intervall sein Zeichen nicht wechselt.

Auch für die Integration des vollständigen Systems von Differentialgleichungen:

$$\frac{dz}{dt} = k_1\,(a - z - w - r)^2 - k_2\,(b + z + w + r)^2 \qquad \text{60 a)}$$

$$\frac{dw}{dt} = k_3\,(a - z - w - r)\,(b + z + w + r) - k_4\,(b + z + w + r)^2$$

$$\frac{dr}{dt} = k_5\,(a - z - w - r)^2 - k_6\,(a - z - w - r)\,(b + z + w + r)$$

haben wir zunächst die Nullpunkte des Gleichungssystems

$$
\begin{aligned}
&k_1(a-z-w-r)^2 - k_2(b+z+w+r)^2 = 0 && \text{60 b)}\\
&k_3(a-z-w-r)(b+z+w+r) - k_4(b+z+w+r)^2 = 0 &&\\
&k_5(a-z-w-r)^2 - k_6(a-z-w-r)(b+z+w+r) = 0 &&
\end{aligned}
$$

zu suchen. Durch eine einfache Umformung erhalten wir

$$
\begin{aligned}
&k_1\,k_3\,k_5\,(a-z-w-r)^5\,(b+z+w+r) && \text{60 c)}\\
&-k_2\,k_4\,k_6\,(b+z+w+r)^5\,(a-z-w-r) = 0. &&
\end{aligned}
$$

Eine leichte geometrische Darstellung zeigt auch hier, daß die Gleichung 60 c in dem Intervall

$$-b < z + w + r < a \tag{61}$$

nur eine einfache reelle Wurzel α besitzt, die also die drei Einzelgleichungen 60 b gleichzeitig befriedigt.

Da jede der Gleichungen 60 b in diesem Intervall nur eine einfache Wurzel hat, müssen sie alle den gemeinsamen Faktor

$$\alpha - z - w - r = \alpha - Z$$

besitzen.

Sind $f_1(Z)$, $f_2(Z)$, $f_3(Z)$ Funktionen ersten Grades ohne Nullpunkte in dem Intervall 61, so können wir das System 60 in folgender Form schreiben:

$$
\begin{aligned}
\frac{dz}{dt} &= (\alpha - Z)\,f_1(Z) && \text{62)}\\
\frac{dw}{dt} &= (\alpha - Z)\,f_2(Z) &&\\
\frac{dr}{dt} &= (\alpha - Z)\,f_3(Z). &&
\end{aligned}
$$

Setzen wir $f_1 + f_2 + f_3 = f$, so erhalten wir durch Addition:

$$\frac{dZ}{dt} = (\alpha - Z)\,f(Z). \tag{63}$$

Die Funktion $f(Z)$ kann in dem Intervall 61 als Summe positiver Größen ebenfalls nicht verschwinden.

Aus 63 und den beiden letzten Gleichungen von 62 bilden wir das folgende System von Differentialgleichungen

$$
\begin{aligned}
\frac{dt}{dZ} &= \frac{1}{(\alpha - Z)\,f(Z)} && \text{64)}\\
\frac{dw}{dZ} &= \frac{f_2(Z)}{f(Z)} &&\\
\frac{dr}{dZ} &= \frac{f_3(Z)}{f(Z)}. &&
\end{aligned}
$$

Entwickeln wir diese Gleichungen nach dem LAURENT'schen Satz nach Potenzen von $(\alpha - Z)$, so erhalten wir die Reihen

$$\frac{dt}{dZ} = \frac{c_{-1}}{\alpha - Z} + c_{10} + c_{11}(\alpha - Z) + \qquad 65)$$

$$\frac{dw}{dZ} = c_{20} + c_{21}(\alpha - Z) +$$

$$\frac{dr}{dZ} = c_{30} + c_{31}(\alpha - Z) +$$

Das zu dem singulären Punkt $\alpha = Z$ gehörende partikuläre Integralsystem der Differentialgleichungen 64 hat die Gestalt:

$$\begin{aligned} t &= a_l \lg(\alpha - Z) + a_{10} + a_{11}(\alpha - Z) + \qquad 66) \\ w &= a_{20} + a_{21}(\alpha - Z) + \\ r &= a_{30} + a_{31}(\alpha - Z) + \end{aligned}$$

Die Inversion des ersten Integrals ergibt $(\alpha - Z)$ als Potenzreihe von e^{-mt}

$$\alpha - Z = c_1 e^{-mt} + c_2 e^{-2mt} + \ldots\ldots$$

Setzen wir diese Reihe in die beiden letzten Integrale ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} w &= \alpha_2 + c_{21} e^{-mt} + c_{22} e^{-2mt} + . \\ r &= \alpha_3 + c_{31} e^{-mt} + c_{32} e^{-2mt} + . \end{aligned}$$

und hieraus schließlich 67)

$$z = \alpha_1 + c_{11} e^{-mt} + c_{12} e^{-2mt} + \ldots$$

Das System 67 ist ein partikuläres Integral der Differentialgleichungen 60 und hat die gleichen Eigenschaften wie das Integral der einfachen Gleichung 53.

Es existiert also ein eindeutig bestimmter Endzustand, dem sich die Geschwindigkeitsverteilung des Kugelsystems mit über alle Grenzen wachsender Zeit beliebig annähert, ohne ihn je zu erreichen.

Die Variabeln z, w, r nähern sich ihren Grenzwerten α_1, α_2, α_3 stets wachsend, da ihre Differentialquotienten in dem betrachteten Intervall stets positiv sind. Jeder Zustand der Geschwindigkeitsverteilung wird also nur einmal erreicht und durchschritten.

Die Geschwindigkeit, mit der sich die Variabeln dem Endzustand nähern, braucht in diesem Falle nicht notwendig stetig abnehmend zur Grenze Null zu gehen. Die zweiten Differentialquotienten, wie z. B.

$$\frac{d^2Z}{dt^2} = [f'(Z)\,(\alpha - Z) - f(Z)]\,\frac{dZ}{dt}$$

können möglicherweise in dem Intervall ihr Zeichen wechseln, da die Klammergröße als lineare Funktion einen Nullpunkt in dem Intervall besitzen kann. Die Geschwindigkeit wächst in diesem Fall bis zu einem Maximum und nähert sich dann erst stets abnehmend der Grenze Null.

Es ist noch zu entscheiden, ob auch für das Gleichungssystem 49 ein Endzustand existiert, bei dem alle Gleichungen desselben gleichzeitig verschwinden.

Das System 50 wird aus dem System 49 durch Integration erhalten, indem wir über alle Werte der Variabeln summieren. Wir haben die Gleichungen des Systems 49 so formuliert, daß ihre rechten Seiten wesentlich positiv sind. Eine Summe aus lauter positiven Summanden kann nur dann verschwinden, wenn alle Summanden gleichzeitig verschwinden. Da die Summe 50 der Gleichungen 49 verschwindet, existiert ein eindeutig bestimmtes Wertsystem der Variabeln, welches die rechten Seiten der Gleichungen 49 zum Verschwinden bringt.

Es besteht also ein System von Werten $\alpha_{k\varkappa}$, $\beta_{m\varkappa}$ usw., welches den folgenden Gleichungen genügt:

$$\begin{aligned}
&k_{1kl}\,(a_{k\varkappa} - \alpha_{k\varkappa})\,(a_{l\varkappa} - \alpha_{l\varkappa}) - k_{2mn}\,(b_{m\varkappa} + \beta_{m\varkappa})\,(b_{n\varkappa} + \beta_{n\varkappa}) = 0 \qquad 68)\\
&k_{3ko}\,(a_{k\varkappa} - \alpha_{k\varkappa})\,(b_{o\varkappa} + \beta_{o\varkappa}) - k_{4mn}\,(b_{m\varkappa} + \beta_{m\varkappa})\,(b_{n\varkappa} + \beta_{n\varkappa}) = 0\\
&k_{5kl}\,(a_{k\varkappa} - \alpha_{k\varkappa})\,(a_{l\varkappa} - \alpha_{l\varkappa}) - k_{6im}\,(a_{i\varkappa} - \alpha_{i\varkappa})\,(b_{m\varkappa} + \beta_{m\varkappa}) = 0\\
&k_{7ko}\,(a_{k\varkappa} - \alpha_{k\varkappa})\,(b_{o\varkappa} + \beta_{o\varkappa}) - k_{8im}\,(a_{i\varkappa} - \alpha_{i\varkappa})\,(b_{m\varkappa} + \beta_{m\varkappa}) = 0.
\end{aligned}$$

Für alle möglichen Kombinationen verschiedener Bereiche $d\bar{\omega}_k\,dV_a$ existieren entsprechende Gleichungssysteme.

Im allgemeinen sind jedoch die Variabeln z, w, r, z' nicht alle gleichzeitig positiv, sondern es können beliebig viele darunter auch negative Werte haben. Im ganzen sind 16 verschiedene Kombinationen von Vorzeichen möglich. Wir fassen daher die Einzelgleichungen aller derjenigen Kombinationen verschiedener Bereiche $d\bar{\omega}_k\,dV_a$ zusammen, welche die gleiche Vorzeichenkombination der Variabeln enthalten. An Stelle des einen Systems von Differentialgleichungen 50 erhalten wir dann 16 verschiedene Systeme.

Für die Vorzeichenkombination

$$Z = z - w + r - z'$$

wird zum Beispiel das zugehörende System:

$$\frac{dz}{dt} = k'_1 \, (a' - z + w - r + z')^2 - k'_2 \, (b' + z - w + r - z')^2 \tag{70}$$

$$-\frac{dw}{dt} = k'_3 \, (a' - z + w - r + z') \, (b' + z - w + r - z') - k'_4 \, (b' + z - w + r - z')^2$$

$$\frac{dr}{dt} = k'_5 \, (a' - z + w - r + z')^2 - k'_6 \, (a' - z + w - r + z') \, (b' + z - w + r - z')$$

$$-\frac{dz'}{dt} = k'_7 \, (a' - z + w - r + z') \, (b' + z - w + r - z') - k'_8 \, (a' - z + w - r + z') \, (b' + z - w + r - z').$$

Die letzte Gleichung verschwindet hier nicht notwendig, da z' nur dann sicher den Wert Null hat, wenn über alle Bereiche summiert wird.

Innerhalb jedes einzelnen Systems kann man die eben ausgeführte Zerlegung vornehmen, da die rechten Seiten der Gleichungen alle positiv sind. Es existieren also 16 Systeme von Werten der Variabeln, welche die 16 Gleichungssysteme gleichzeitig zum Verschwinden bringen.

Es ist noch zu zeigen, wie sich die Differentialgleichungen dieses Abschnitts und ihre Integrale gestalten, wenn wir an ihre Stelle Differenzengleichungen und deren Summen setzen.

An Stelle der Systeme von Differentialgleichungen 65 betrachten wir das folgende System von Differenzengleichungen:

$$\frac{\Delta t}{\Delta Z} = \frac{c_{-1}}{\alpha - Z} + c_{10} + c_{11} (\alpha - Z) + \tag{71}$$

$$\frac{\Delta w}{\Delta Z} = c_{20} + c_{21} (\alpha - Z) +$$

$$\frac{\Delta r}{\Delta Z} = c_{30} + c_{31} (\alpha - Z) +$$

Aus der ersten dieser Gleichungen erhalten wir:

$$\sum_0^t \Delta t = c_{-1} \sum_0^Z \frac{\Delta Z}{\alpha - Z} + c_{10} \sum_0^Z \Delta Z + c_{11} \sum_0^Z (\alpha - Z) \Delta Z + \ldots \tag{72}$$

Nach der Formel von EULER ist, wobei die Differenzen nur den Wert 1 oder ganzzahlige Werte annehmen können:

$$\sum_a^b f(x)\,\Delta x = \int_a^b f(x)dx + A_1\,[f(b) - f(a)]\Delta x + A_2[f'(b) - f'(a)]\Delta_2 x \qquad 73)$$
$$+ A_4\,[f''''(b) - f''''(a)]\,\Delta_4 x + \ldots$$

Die Größen A_n sind durch die Beziehungen

$$A_1 = - B_1 \qquad\qquad A_k = \frac{B_k}{k!}$$

mit den BERNOULLI'schen Zahlen verknüpft.

Wir haben also:

$$\sum_0^x (\alpha - x)^n\,\Delta x = \int_0^x (\alpha - x)^n\,dx + A_1\,|(\alpha - x)^n - \alpha^n| + \qquad 74)$$
$$+ nA_2\,[(\alpha - x)^{n-1} - \alpha^{n-1}] + n(n-1)(n-2)A_4\,[(\alpha - x)^{n-3} - \alpha^{n-3}] + \ldots$$

$$\sum_0^x \frac{\Delta x}{\alpha - x} = \int_0^x \frac{dx}{\alpha - x} + A_1\left[\frac{1}{\alpha - x} - \frac{1}{\alpha}\right] + A_2\left[\frac{1}{(\alpha - x)^2} - \frac{1}{\alpha^2}\right]$$
$$+ \frac{A_4}{2\cdot 3}\left[\frac{1}{(\alpha - x)^4} - \frac{1}{\alpha^n}\right] +$$

Führen wir die Integrationen aus, so erhalten wir:

$$\sum_0^x (\alpha - x)^n\,\Delta x = \frac{1}{n+1}(\alpha - x)^{n+1} + a_n(\alpha - x)^n + a_{n-1}(\alpha - x)^{n-1} + \ldots a_0 \qquad 75)$$

$$\sum_0^x \frac{dx}{\alpha - x} = -\lg(\alpha - x) + b_0 + \frac{b_1}{\alpha - x} + \frac{b_2}{(\alpha - x)^2} +$$
$$+ \frac{b_4}{(\alpha - x)^4} + \ldots$$

Setzen wir die Ausdrücke 75 in die Gleichungen 72 ein und fassen die Glieder entsprechend zusammen, so wird:

$$t = .\quad + \frac{c_{-11}}{\alpha - Z} + c_{10} + c_1 \lg(\alpha - Z) + c_{11}(\alpha - Z) + \ldots \qquad 76)$$

$$w = c_{20} + c_{21}(\alpha - Z) + c_{22}(\alpha - Z)^2 +$$
$$r = c_{30} + c_{31}(\alpha - Z) + c_{32}(\alpha - Z)^2 +$$

Die erste Gleichung 76 ergibt:

$$e^{-mt} = \ldots c_{-2} \frac{1}{(\alpha - Z)^2} + c_{-1} \frac{1}{(\alpha - Z)} + c_0 + c_1 (\alpha - Z) + \qquad 77)$$

und

$$(\alpha - Z)^{\infty} e^{-mt} = c'_0 + c'_1 (\alpha - Z) + c'_2 (\alpha - Z)^2 + \qquad 78)$$

Die Reihe auf der rechten Seite von 78 hat für alle Werte

$$0 < Z \leqq \alpha$$

einen bestimmten endlichen Wert. Es ist also das Produkt auf der linken Seite stets endlich und

$$\lim_{\substack{Z=\alpha \\ t=\infty}} \left[(\alpha - Z)^{\infty} e^{-mt}\right] = c'_0.$$

Setzen wir daher als neue Variable

$$T = (\alpha - z)^{\infty} e^{-mt}$$

so erhalten wir aus 78

$$Z = \alpha + c_1 T + c_2 T^2 + \ldots$$

und

$$\begin{aligned} w &= \alpha_{21} + c_{21} T + c_{22} T^2 + \\ r &= \alpha_{31} + c_{31} T + c_{32} T^2 + \\ z &= \alpha_{11} + c_{11} T + c_{12} T^2 + \end{aligned} \qquad 79)$$

Auch für das System der Differenzengleichungen 71 existiert also nur eine eindeutige Lösung.

Die Eigenschaften dieser Lösung sind die gleichen wie bei dem entsprechenden Integralsystem der Differentialgleichungen 65.

Der Beweis, daß das System von Differentialgleichungen 49 eine eindeutige Lösung besitzt, läßt sich auch in folgender Weise führen:

Die Variabeln $z_{k\varkappa}$ usw. sind die Summen von Variabeln $z_{kl\varkappa}$, $z_{kl'\varkappa}$, $z_{kl''\varkappa}$ usw., die sich auf alle möglichen Kombinationen von Bereichen $d\tilde{\omega}_k \, dV_a$ beziehen. Es ist also die Kugeldichte

$$\nu^{a}_{k\varkappa} = a_{k\varkappa} - \Sigma z_{kl'\varkappa^2} - \Sigma w_{kl''\varkappa^2} - \Sigma r_{kl'''\varkappa^2} - \Sigma g_{kl''''\varkappa^2}$$

$$\nu^{a}_{l\varkappa} = a_{l\varkappa} - \Sigma z_{k'l\varkappa^2} - \Sigma w_{k''l\varkappa^2} - \Sigma r_{k'''l\varkappa^2} - \Sigma z'_{k''''l\varkappa^2}.$$

Betrachten wir jetzt das System der Gleichungen, die der ersten Gleichung von 49 entsprechen, für die Variabeln $z_{kl\varkappa^2}$, $z_{kl'\varkappa^2}$, $z_{kl''\varkappa^2}$. Greift man eine dieser Variabeln z. B. $z_{kl'\varkappa^2}$ heraus und gibt allen anderen Variabeln beliebige konstante Werte, so sieht man, daß zu jeder derartigen Annahme ein Wert der Variabeln $z_{kl'\varkappa^2}$ existiert, welcher die rechte Seite der zugehörigen Gleichung zum Verschwinden bringt. Das Entsprechende gilt für die anderen Variabeln. Es gibt also nur ein Wertsystem dieser Variabeln, das alle diese Gleichungen gleichzeitig befriedigt. Die Gleichungen müssen daher einen gemeinsamen einfachen Faktor besitzen. Schreiben wir diesen Faktor:

$$\alpha - \Sigma c'_1\, z_{kl'\varkappa^2} - \Sigma c'_2\, w_{kl''\varkappa^2} - \Sigma c'_3\, r_{kl'\varkappa^2} - \Sigma c'_4\, z'_{kl'\varkappa^2} = \alpha - X$$

und fassen die Gleichungen gehörig zusammen, so erhalten wir die Gleichungen

$$\frac{dX}{dt} = c(\alpha - X)f(X)$$

$$\frac{dz_{kl'\varkappa^2}}{dt} = c'(\alpha - X)\, f_1(X)$$

$$\frac{dz_{kl''\varkappa^2}}{dt} = c''(\alpha - x)\, f_2(X) \text{ usw.}$$

Die weitere Behandlung der Gleichungen bietet keine Schwierigkeiten und führt zu dem oben ausgesprochenen Ergebnis. Entsprechende Gleichungssysteme erhalten wir für die Variabeln $w_{kl\varkappa^2}$, $r_{kl\varkappa^2}$, $z'_{kl\varkappa^2}$.

5. Die Verteilungsfunktion für den Endzustand.

Der Satz von der Energieverteilung.

Die Untersuchungen der vorausgehenden Abschnitte ermöglichen es für den Endzustand, dessen eindeutige Existenz wir bewiesen haben, noch eine zweite Darstellung der Verteilungsfunktion zu finden.

Setzt man

$$E_{k\varkappa} = \frac{m}{2}\left[(\xi_{k_1} - \tilde{c}\cos\lambda_{\varkappa_1})^2 + (\eta_{k_2} - \tilde{c}\cos\mu_{\varkappa_2})^2 + (\zeta_{k_3} - \tilde{c}\cos\nu_{\varkappa_3})^2\right] \quad 81)$$

so nehmen die Invarianten 6 für die dem Gleichungssystem 49 entsprechenden Kombinationen von Zusammenstößen folgende Gestalt an

$$
\begin{aligned}
E^a_{k\varkappa} + E^a_{l\varkappa} &= E^b_{m\varkappa} + E^b_{n\varkappa} \\
E^a_{k\varkappa} + E^b_{o\varkappa} &= E^b_{m\varkappa} + E^b_{n\varkappa} \\
E^a_{k\varkappa} + E^a_{l\varkappa} &= E^a_{i\varkappa} + E^b_{m\varkappa} \\
E^a_{k\varkappa} + E^b_{o\varkappa} &= E^a_{i\varkappa} + E^b_{m\varkappa}.
\end{aligned} \qquad 82)
$$

Wir haben ferner gesehen, daß ein Wertsystem der Unbekannten existiert, welches die rechten Seiten der Gleichungen 49 zum Verschwinden bringt. Es ist also:

$$
\begin{aligned}
k_{1kl}(a_{k\varkappa} - \alpha_{k\varkappa})(a_{l\varkappa} - \alpha_{l\varkappa}) &= k_{2mn}(b_{m\varkappa} + \beta_{m\varkappa})(b_{n\varkappa} + \beta_{n\varkappa}) \\
k_{3ko}(a_{k\varkappa} - \alpha_{k\varkappa})(b_{o\varkappa} + \beta_{o\varkappa}) &= k_{4mn}(b_{m\varkappa} + \beta_{m\varkappa})(b_{n\varkappa} + \beta_{n\varkappa}) \\
k_{5kl}(a_{k\varkappa} - \alpha_{k\varkappa})(a_{l\varkappa} - \alpha_{l\varkappa}) &= k_{6im}(a_{i\varkappa} - \alpha_{i\varkappa})(b_{m\varkappa} + \beta_{m\varkappa}) \\
k_{7ko}(a_{k\varkappa} - \alpha_{k\varkappa})(b_{o\varkappa} + \beta_{o\varkappa}) &= k_{8im}(a_{i\varkappa} - \alpha_{i\varkappa})(b_{m\varkappa} + \beta_{m\varkappa}).
\end{aligned} \qquad 83)
$$

Wir haben daher, wenn wir z. B. die zweiten Gleichungen von 82 und 83 betrachten, folgende Beziehungen:

$$
\begin{gathered}
E^a_{k\varkappa} + E^b_{o\varkappa} = c_1 \\
(a_{k\varkappa} - \alpha_{k\varkappa})(b_{o\varkappa} + \beta_{o\varkappa}) = c_2.
\end{gathered} \qquad 83)
$$

Wählen wir eine Konstante c_{ko} so, daß

$$c_1 \lg c_{ko} = -\lg c_2$$

ist, so wird:

$$
\begin{gathered}
\lg(a_{k\varkappa} - \alpha_{k\varkappa}) + \lg(b_{o\varkappa} + \beta_{o\varkappa}) = \lg c_2 \\
E^a_{k\varkappa} \lg c_{ko} + E^b_{o\varkappa} \lg c_{ko} = -\lg c_2.
\end{gathered}
$$

Da die beiden Glieder jeder dieser Gleichungen vollkommen unabhängig voneinander sind, aber paarweise zu den Bereichen $d\tilde{\omega}_k \, d\vartheta_\varkappa$ und $d\tilde{\omega}_0 \, d\vartheta_\varkappa$ gehören, dürfen wir schließen:

$$
\begin{gathered}
a_{k\varkappa} - \alpha_{k\varkappa} = c_{ko}\, e^{-E^a_{k\varkappa}} \\
b_{o\varkappa} + \beta_{o\varkappa} = c_{ko}\, e^{-E^b_{o\varkappa}}
\end{gathered} \qquad 84)
$$

Den Ausdruck 85)

$$e^{-E^a_{k\varkappa}} = e^{-\frac{m}{2}\left[(\xi_{k1} - \tilde{c}\cos\lambda_{\varkappa_1})^2 + (\eta_{k1} - \tilde{c}\cos\mu_{\varkappa_2})^2 + (\zeta_{k1} - \tilde{c}\cos\nu_{\varkappa_3})^2\right]}$$

bezeichnen wir als die Energiefunktion derjenigen Kugeln, deren Energie in dem Bereich $d\tilde{\omega}_k \, dV_a$ liegt und die im Augenblick des Zusammenstoßes in dem Bereich $d\vartheta_\varkappa$ ihrer Oberfläche von einer anderen Kugel berührt werden.

Die Grenze, welcher sich die Kugeldichte des Bereichs $d\tilde{\omega}_k \, d\vartheta_\varkappa \, dV_a$ im Gleichgewichtszustand nähert, ist proportional der Energiefunktion des Bereichs $d\tilde{\omega}_k \, d\vartheta_\varkappa \, dV_a$.

Die Wahrscheinlichkeit, daß sich irgendeine bestimmte Kugel in dem Einheitsbereich des Bereichs $d\tilde{\omega}_k \, d\vartheta_\varkappa \, dV_a$ befinde, wenn der Gleichgewichtszustand erreicht ist, ist gleich dem Ausdruck 84 geteilt durch die Gesamtzahl ν der Kugeln.

Diese Wahrscheinlichkeit

$$\frac{1}{\nu}\,(a_{k\varkappa} - \alpha_{k\varkappa}) = \frac{c_{ko}}{\nu}\, e^{-\frac{m}{2}\,\Sigma\,(\xi_{ki} - \tilde{c}\cos\lambda_{\varkappa_1})^2}$$

erreicht ein Maximum für die Werte

$$\xi_{k_1} = \tilde{c}\cos\lambda_{\varkappa_1} \quad \eta_{k_2} = \tilde{c}\cos\mu_{\varkappa_2} \quad \zeta_{k_3} = \tilde{c}\cos\nu_{\varkappa_3}$$

der Variabeln. Diese Werte sind also die wahrscheinlichsten Werte und die Geschwindigkeit $\tilde{c}$ ist die wahrscheinlichste Geschwindigkeit.

Die Größe $\tilde{c}$ ist durch die Gleichung

$$\frac{m}{2}\,\tilde{c}^{\,2} = \frac{m}{2}\,\overline{c^{2}}$$

definiert worden.

Die mittlere Energie der ν im Einheitsbereich des Elementes $d\tilde{\omega}_k \, d\vartheta_\varkappa \, dV_a$ enthaltenen Kugeln ist im Endzustand auch die wahrscheinlichste Energie jeder einzelnen dieser Kugeln.

Durch Integration über die Gebiete Φ_a, Φ_b und Θ erhalten wir hieraus:

$$\nu^a = a - \alpha = \int\limits_{\Phi_a}\int\limits_{\Theta} c_{ko}\, e^{-E^a_{k\varkappa}}\, d\tilde{\omega}_k \, d\vartheta_\varkappa \qquad 86)$$

$$\nu^b = b + \alpha = \int\limits_{\Phi_b}\int\limits_{\Theta} c_{ko}\, e^{-E^b_{o\varkappa}}\, d\tilde{\omega}_o \, d\vartheta_\varkappa .$$

Da die Verschiedenheit der Integrale auch hier nur eine Sache der Bezeichnung ist, können wir diese Gleichungen zusammenfassen. Machen wir noch von dem Mittelwertsatz Gebrauch und setzen für einen Mittelwert der Konstanten c_{ko} die Konstante c, so wird:

$$\nu = a + b = c\int\limits_{\Phi}\int\limits_{\Theta} e^{-E_{k\varkappa}}\, d\tilde{\omega}_k \, d\vartheta_\varkappa . \qquad 87)$$

Für die beiden Integrationsbereiche Φ und Θ haben wir die Grenzen

$$\begin{array}{lll} (-\infty, -\infty, -\infty) & < (\xi, \eta, \zeta) < & (\infty, \infty, \infty) \\ (o, o, o) & < (\lambda, \mu, \nu) < & (\pi, \pi, \pi). \end{array} \tag{88}$$

Es ist also:

$$\nu = c \int_{-\infty}^{-\infty}\int_{o}^{\pi} e^{-\frac{m}{2}\left[(\xi_{k_1} - \tilde{c}\cos\lambda_{\varkappa_1})^2 + (\eta_{k_2} - \tilde{c}\cos\mu_{\varkappa_2})^2 + (\zeta_{k_3} - \tilde{c}\cos\nu_{\varkappa_3})^2\right]} d\xi_{k_1}\, d\eta_{k_2}\, d\zeta_{k_3}\, d\lambda_{\varkappa_1}\, d\mu_{\varkappa_2}\, d\nu_{\varkappa_3}. \tag{89}$$

Nach einer bekannten Formel aus der Lehre von den bestimmten Integralen findet man:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m}{2}(\xi^2 - 2\xi\tilde{c}\cos\lambda_{\varkappa_1})} d\xi = \sqrt{\frac{2\pi}{m}}\, c^{\frac{m}{2}\tilde{c}^2\cos^2\lambda_{\varkappa_1}}$$

und hieraus

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{o}^{\pi} e^{-\frac{m}{2}(\xi - \tilde{c}\cos\lambda_{\varkappa_1})^2} d\xi\, d\lambda_{\varkappa_1} = \sqrt{\frac{2\pi}{m}} \int_{o}^{\pi} d\lambda_{\varkappa_1}.$$

Aus Integral 89 erhalten wir daher:

$$\nu = c\sqrt{\frac{8\pi^3}{m^3}} \int_o^{\pi}\int_o^{\pi}\int_o^{\pi} d\lambda_{\varkappa_1}\, d\mu_{\varkappa_2}\, d\nu_{\varkappa_3} \tag{90}$$

und die Kugeldichte des Raumelementes dV_a wird schließlich:

$$\nu = c\,\pi^3 \sqrt{\frac{8\pi^3}{m^3}} \tag{91}$$

Die Reihenfolge der Integrationen darf nicht vertauscht werden. Die Bereiche $d\tilde{\omega}_k\, d\vartheta_{\varkappa}\, dV_a$ sind Unterteilungen der Bereiche $d\tilde{\omega}_k\, dV_a$. Die Reihenfolge dieser Teilungen ist nicht vertauschbar, da für Bereiche $d\vartheta_{\varkappa}\, dV_a$ kein dem System entsprechendes Gleichungssystem aufgestellt werden kann. Die Vertauschung der Reihenfolge der Integrationen hat also keinen physikalischen Sinn.

Lassen wir auch hier an die Stelle von Differentialen und Integralen Differenzen und Summen treten, so bleibt das Ergebnis das gleiche. Nach dem Satz von EULER ist:

$$\sum_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m}{2}(\xi_{k_1}-\bar{c}\cos\lambda_{\varkappa_1})^2} \varDelta\xi_{k_1}\varDelta\lambda_{\varkappa_1} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m}{2}(\xi_{k_1}-\bar{c}\cos\lambda_{\varkappa_1})^2} d\xi_{k_1}\varDelta\lambda_{\varkappa_1} =$$

$$= \sqrt{\frac{2\pi}{m}}\,\varDelta\lambda_{\varkappa_1}.$$

Der Wert der Summe ist also gleich dem des Integrals.

Die Gleichungen 85 lassen sich benutzen zur Bestimmung von Mittelwerten irgendwelcher Größen, die allen Kugeln eines bestimmten Bereiches zukommen, einerlei ob diese Größen ihrem Wert nach oder als Funktionen der Geschwindigkeitskomponenten gegeben sind.

Den Mittelwert $\overline{P}$ der Größen P erhalten wir z. B. aus der Gleichung:

$$\nu\overline{P} = \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{0}^{\pi} c_{k0} P e^{-E_{k\varkappa}} d\tilde{\omega}_k\, d\vartheta_\varkappa = c' P_m \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{0}^{\pi} e^{-E_{k\varkappa}} d\tilde{\omega}_k\, d\vartheta_\varkappa$$

$$\nu\overline{P} = c' P_m\, \pi^3 \sqrt{\frac{8\pi^3}{m^3}}$$

$$c\,\overline{P} = c' P_m$$

in der Form:

$$\nu\overline{P} = \frac{c\,\overline{P}}{P_m} \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{0}^{\pi} P e^{-E_{k\varkappa}} d\tilde{\omega}_k\, d\vartheta_\varkappa. \qquad 92)$$

Die Konstante c' muß von neuem berechnet werden und ist nicht etwa identisch mit der aus 91 folgenden Konstanten c, da die Integranden der beiden Integrale ganz verschiedene voneinander vollständig unabhängige Funktionen sind.

6. Systeme rotationsloser Kugeln, deren Translationsgeschwindigkeiten eine gemeinsame Komponente besitzen.

Die bisherigen Untersuchungen bezogen sich auf Systeme von Kugeln, welche im Ganzen genommen ruhen. Wir betrachten nun ein System von Kugeln, das sich in einem mit einer gewissen geradlinigen Translationsgeschwindigkeit c mit den Komponenten u, v, w sich bewegenden Gefäß befindet. Sämtliche Kugeln sollen außer der Geschwindigkeit, mit der sie sich relativ zu den Wänden des Gefäßes bewegen, noch die gleiche Geschwindigkeit wie dieses selbst besitzen.

Die Geschwindigkeitskomponenten einer bestimmten Kugel seien:

$$\begin{gathered} u + \xi_n \\ v + \eta_n \\ w + \zeta_n . \end{gathered} \tag{93}$$

Durch den Austausch von Kugeln zwischen benachbarten Raumelementen $\varDelta V$ während der Zeit $\varDelta t$ findet auch hier keine Übertragung von Kugeldichte, Bewegungsgröße und lebendiger Kraft von einem Element zum anderen statt.

Definieren wir die Größen α_λ, β_μ, γ_ν durch die Gleichungen:

$$\alpha_\lambda = \tilde{c} \cos \lambda \qquad \beta_\mu = \tilde{c} \cos \mu \qquad \gamma_\nu = \tilde{c} \cos \nu$$

$$\alpha_\lambda{}^2 + \beta_\mu{}^2 + \gamma_\nu{}^2 = \tilde{c}^{\,2} = \overline{c^2}$$

$$\overline{\xi_n{}^2} + \overline{\eta_n{}^2} + \overline{\zeta_n{}^2} = \overline{c^2} = \tilde{c}^{\,2},$$

so erhalten wir wie in Abschnitt 1 mit Hilfe der Geschwindigkeitskomponenten

$$u + \alpha_\lambda, \quad v + \beta_\mu, \quad w + \gamma_\nu \tag{94}$$

aus den Invarianten des elastischen Stoßes zweier Kugeln eines gleichmäßig sich bewegenden Systems

$$\begin{gathered} m\,(u + \xi_1) + m\,(u + \xi_2) \\ m\,(v + \eta_1) + m\,(v + \eta_2) \\ m\,(w + \zeta_1) + m\,(w + \zeta_2) \end{gathered}$$

$$\frac{m}{2} \Sigma \left[(u + \xi_1)^2 + (v + \zeta_1)^2 + (w + \zeta_1)^2\right] +$$

$$+ \frac{m}{2} \Sigma \left[(u + \xi_2)^2 + (v + \zeta_2)^2 + (w + \zeta_2)^2\right];$$

die allgemeinste Invariante

$$\frac{m}{2} \Sigma \left[(\xi_1 - \alpha_\lambda)^2 + (\eta_1 - \tilde{c} \cos \mu)^2 + (\zeta_1 - \tilde{c} \cos \nu)^2\right] +$$

$$+ \frac{m}{2} \Sigma \left[(\xi_2 - \tilde{c} \cos \lambda)^2 + (\eta_2 - \tilde{c} \cos \mu)^2 + (\zeta_2 - \tilde{c} \cos \nu)^2\right]$$

für Kugeln, die im Augenblick des Stoßes eine Centrilinie mit den Richtungswinkeln λ, μ, ν besitzen.

Die Energiefunktion

$$E_{k\varkappa} = e^{-\frac{m}{2}\left[(\xi_{k_1} - \tilde{c}\cos\lambda_{\varkappa_1})^2 + (\eta_{k_2} - \tilde{c}\cos\mu_{\varkappa_2})^2 + (\zeta_{k_3} - \tilde{c}\cos\nu_{\varkappa_3})^2\right]} \quad 96)$$

ist für das ruhende und für das bewegte System die gleiche, ganz unabhängig von dem Wert der allen Kugeln gemeinsamen Geschwindigkeitskomponenten u, v, w.

Alle Ergebnisse, die wir für den Austausch und die Verteilung der Geschwindigkeiten der Kugeln eines ruhenden Systems erhalten haben, gelten unverändert für ein mit konstanter Translationsgeschwindigkeit beliebig bewegtes System.

Bringt man das ein bewegtes System enthaltende Gefäß plötzlich zur Ruhe, so befinden sich zwischen Ebenenpaaren senkrecht zu den drei Koordinatenachsen ganz verschiedene Beträge von Bewegungsmoment. Die Erfahrung zeigt, daß sehr rasch durch die Reflexion der Kugeln an den Wänden des Gefäßes ein Ausgleich erfolgt und daß in dem zur Ruhe gebrachten System die absoluten Mittelwerte der Komponenten des Bewegungsmomentes nach allen Koordinatenrichtungen gleich sind.

Wir betrachten die vollkommen elastische und vollkommen glatte Wand als ein Haufwerk vollkommen elastischer Kugeln, deren Eigenschaften im ersten Abschnitt definiert wurden. Diese Kugeln sollen für sich ein ruhendes oder ein schwach bewegtes System bilden, deren gemeinsame Geschwindigkeitskomponenten im Vergleich zu denen des eingeschlossenen Systems verhältnismäßig klein sind. Die Gesetze des elastischen Stoßes gelten auch für die Zusammenstöße zwischen Kugeln der Wand und denen des eingeschlossenen Systems. Diese Zusammenstöße erfolgen unter den verschiedensten Lagen der Centrilinie der zusammentreffenden Kugeln. Da die Kugeln, welche die Oberfläche der Wand bilden, keine Ebene in mathematischem Sinne vorstellen, können die eingeschlossenen Kugeln bis zu einem gewissen Betrag in die Zwischenräume zwischen den äußersten Kugeln der Wand eindringen.

Die Kugeln der Wand sollen durch ein System von Kräften so miteinander verbunden sein, daß alle Bewegungsmomente, die einer Kugel der Oberfläche der ruhenden Wand durch eine innere Kugel mitgeteilt werden, an derselben oder einer anderen Kugel der Wand wieder an die Oberfläche treten und wieder an dieselbe oder eine andere innere Kugel abgegeben werden. Während der beliebigen Zeit $\varDelta t$ verliert und gewinnt die ruhende Wand den gleichen Betrag von Bewegungsmoment und ihre Energie bleibt ungeändert.

Wird das bewegte System zur Ruhe gebracht, so werden von den Wänden nach den drei Achsenrichtung verschiedene Beträge von Bewegungsmoment reflektiert. Innerhalb der einzelnen Volumelemente $\varDelta V$ bleiben die Summen der Komponenten des Bewegungsmoments der verschiedenen Achsenrichtungen konstant. Es kann daher kein Ausgleich zwischen den Richtungen stattfinden.

Die Hypothese rotationsloser Kugeln erlaubt also nicht, die durch die Erfahrung gegebenen Eigenschaften von Atom- und Molekülsystemen zu erklären. Wie in einer späteren Abhandlung gezeigt werden wird, gelingt die Erklärung durch die Annahme rotierender, vollkommen glatter und vollkommen elastischer Kugeln.

Freiburg i. B., August 1914.

7. Beziehung zwischen Energie und Volumen. Die Zustandsgleichung.

Bei den Untersuchungen der ersten Abschnitte haben wir angenommen, daß das Volumen V des Raumes, welches die Kugeln enthält, konstant und die Wände des einschließenden Gefäßes unbeweglich seien.

Lassen wir die Möglichkeit zu, das Volum durch Verschiebung der Wände zu vergrößern oder zu verkleinern, so wird bei dieser Verschiebung entweder Arbeit nach außen abgegeben oder Arbeit von außen geleistet. Der Energieinhalt des Raumes, die Summe der Energien aller Kugeln, wird durch diesen Vorgang um den dieser Arbeit entsprechenden Energiebetrag vermindert oder vermehrt.

Es ist zu untersuchen, welche Beziehungen zwischen dem Energieinhalt und dem Volum des Raumes bestehen.

Der Raum sei ein Parallelepiped mit vollkommen elastischen und vollkommen glatten Wänden, dessen Seiten den Koordinatenebenen parallel sind und sich parallel den Koordinatenachsen verschieben lassen. Die Wände seien parallel ihrer eigenen Ebene derart ausdehnbar, daß bei ihrer Verschiebung keine Lücken in der Begrenzung des Raumes entstehen.

Die Voraussetzungen des ersten Abschnittes ergänzen und vervollständigen wir durch die folgenden Voraussetzungen:

3. Der Mittelwert der Energie der Kugeln einer bestimmten Geschwindigkeitsrichtung eines bestimmten Elementes $\varDelta V$ wird im Gleichgewichtszustand gleich für alle Richtungen.

4 a. Der absolute Mittelwert der Komponenten des Bewegungsmomentes nach den Achsenrichtungen der Kugeln eines bestimmten Elementes $\varDelta V$ ist gleich für alle Achsen.

4 b. Der absolute Mittelwert der Komponenten des Bewegungsmomentes nach den Achsenrichtungen der Kugeln ist gleich in allen Elementen $\varDelta V$ des Raumes V.

4 c. Die Summe der Komponenten des Bewegungsmomentes der Kugeln nach jeder einzelnen Achsenrichtung verschwindet für die Kugeln eines jeden bestimmten Elementes $\varDelta V$.

Alle diese Voraussetzungen sind enthalten in der etwas umfassenderen Voraussetzung:

In allen Elementen $\varDelta V$ des Raumes V sind gleichviele Kugeln von bestimmter Geschwindigkeit und bestimmter Geschwindigkeitsrichtung enthalten. Die Summe der Komponenten des Bewegungsmomentes nach den Achsen der Kugeln eines jeden Elementes $\varDelta V$ verschwindet. Die Summe der lebendigen Kraft der Kugeln eines jeden Elementes $\varDelta V$ ist konstant. Der Mittelwert der Komponenten nach den Achsenrichtungen des absoluten Bewegungsmomentes und der Mittelwert der lebendigen Kraft sind gleich in allen Elementen $\varDelta V$ des Raumes V.

Wir denken uns im Inneren des Raumes V drei zur x-Achse senkrechte Flächen errichtet, deren gegenseitiger Abstand $\varDelta x_1$ sei, und beschränken uns zunächst auf die Annahme, die Anordnung der Kugeln sei derart, daß alle Kugeln ohne Zusammenstöße die Strecke zwischen je zwei dieser Flächen durchlaufen können.

Nach den Voraussetzungen wird durch die Bewegung der Kugeln während eines Zeitelementes $\varDelta t$ kein Überschuß von Masse, Bewegungsmoment und Energie in positiver oder negativer Richtung durch irgendeine Fläche hindurchgetragen.

Bezeichnen wir die Anzahl und die Geschwindigkeitskomponenten der im Verlauf der Zeit $\varDelta t$ in positiver bzw. negativer Richtung durch die mittlere Fläche gehenden Kugeln mit n', n'', ξ'_ν, $-\xi''_\nu$ usw., so bestehen die Gleichungen:

$$m \sum_{n'} \xi'_{\nu} - m \sum_{n''} \xi''_{\nu} = 0 \tag{97}$$

$$m \sum_{n'} \eta'_{\nu} - m \sum_{n''} \eta''_{\nu} = 0$$

$$m \sum_{n'} \zeta'_{\nu} - m \sum_{n''} \zeta''_{\nu} = 0.$$

Wird die Fläche nicht verschoben, so bestehen diese Gleichungen unverändert während des ganzen Zeitraumes $\varDelta t_1$.

Sind nur Kugeln einer bestimmten Geschwindigkeitsrichtung, die alle die gleiche Geschwindigkeit $\pm \tilde{c}_\lambda$ und die gleiche x-Komponente $\pm \tilde{\xi}_\lambda$ besitzen, in dem Raum V vorhanden und bestimmt man $\varDelta x_1$ und $\varDelta t_1$ so, daß die Beziehung

$$\varDelta x_1 = \tilde{\xi}_\lambda \varDelta t_1 \tag{98}$$

besteht, so haben nach Ablauf der Zeit $\varDelta t_1$ alle n_λ ursprünglich in dem Raum zwischen der ersten und der zweiten Fläche vorhandenen Kugeln mit positivem $\tilde{\xi}_\lambda$ die zweite Fläche durchschritten. Das Entsprechende gilt für die zwischen der zweiten und dritten Fläche enthaltenen Kugeln von negativer Geschwindigkeitsrichtung. Mit den Kugeln ist auch das ganze ursprünglich vorhandene Bewegungsmoment, welches von den positiven bzw. negativen Geschwindigkeiten herrührt, durch die mittlere Fläche geführt worden.

Behalten wir die Richtung der Geschwindigkeiten bei, nehmen aber an, die Werte $\xi_{\lambda a}$ der x Komponenten der Geschwindigkeiten der einzelnen Kugeln seien so um den Wert $\tilde{\xi}_\lambda$ verteilt, daß

$$\sum_a n_{\lambda a} \xi_{\lambda a}{}^2 = n_\lambda \overline{\xi_{\lambda a}{}^2} = n_\lambda \tilde{\xi}_\lambda{}^2 \tag{99}$$

wird, so gehen im Verlauf der Zeit $\varDelta t_1$ nicht alle ursprünglich vorhandenen Kugeln durch die mittlere Fläche hindurch, wohl aber eine Zahl von Kugeln, die dieser gleich ist.

Von den $n_{\lambda a}$ Kugeln, welche die Geschwindigkeit $\xi_{\lambda a}$ besitzen, verläßt nur der durch den Bruch

$$\frac{\xi_{\lambda a}}{\tilde{\xi}_\lambda} n_{\lambda a}$$

bestimmte Teil während $\varDelta t_1$ den Zwischenraum. Diese Kugeln liefern zu dem Gesamtbetrag des Bewegungsmomentes den Teilbetrag

$$n_{\lambda a} \frac{\xi_{\lambda a}}{\tilde{\xi}_\lambda} m \xi_{\lambda a}.$$

Summieren wir über alle a, so erhalten wir

$$\frac{m}{\tilde{\xi}_\lambda} \sum_a n_{\lambda a} \xi_{\lambda a}{}^2 = n_\lambda m \tilde{\xi}_\lambda.$$

In dem Zeitelement $\varDelta t_1$ durchläuft ein Betrag von Bewegungsmoment die mittlere Fläche, welcher gleich ist dem ursprünglich in dem Raum zwischen je zwei Flächen enthaltenen Bewegungsmoment positiver bzw. negativer Richtung.

Die $n_\lambda = \sum_a n_{\lambda a}$ Kugeln, deren Geschwindigkeit symmetrisch um die Geschwindigkeit $\tilde{\xi}_\lambda$ verteilt sind, lassen sich also ersetzen durch die gleiche Zahl n_λ solcher Kugeln, welche alle die gleiche Geschwindigkeit $\tilde{\tilde{\xi}}_\lambda$ besitzen.

Für jede beliebige andere Geschwindigkeitsrichtung mit dem beliebigen Richtungskosinus $\cos\lambda$ gilt der gleiche Satz. Die durch Gleichung 99 bestimmte Zeit $\varDelta t_1$ ist jedoch verschieden für die verschiedenen Werte von λ.

Setzen wir $n = \sum_\lambda n_\lambda$ und bestimmen wir die Geschwindigkeit $\tilde{\tilde{\xi}}$ durch die Gleichung

$$\sum_\lambda n_\lambda \tilde{\tilde{\xi}}_\lambda{}^2 = n \overline{\tilde{\tilde{\xi}}_\lambda{}^2} = n \tilde{\tilde{\xi}}^2, \tag{100}$$

so können wir die eben durchgeführte Betrachtung wiederholen für die einzelnen Werte von $\tilde{\tilde{\xi}}_\lambda$ in Beziehung auf $\tilde{\tilde{\xi}}$. Bestimmen wir $\varDelta x_1$ und $\varDelta t_1$ durch die Gleichung

$$\varDelta x_1 = \tilde{\tilde{\xi}} \varDelta t_1, \tag{101}$$

und beachten, daß $\tilde{\tilde{\xi}}^2$ gleich ist dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat aller Kugeln, für welches eine einfache Rechnung den Wert

$$\tilde{\tilde{\xi}}^2 = \frac{\tilde{c}^2}{2}$$

ergibt, so können wir das Ergebnis folgendermaßen zusammenfassen:

Ist der gegenseitige Abstand $\varDelta x_1$ dreier aufeinanderfolgender Flächen durch Gleichung 101 gegeben und das mittlere Geschwindigkeitsquadrat $\tilde{\tilde{\xi}}^2$ aller n zwischen je zwei Flächen enthaltenen Kugeln mit positivem bzw. negativem Bewegungsmoment durch Gleichung 100 bestimmt, so haben nach Ablauf der Zeit $\varDelta t_1$ der gleiche Betrag von positivem bzw. negativem Bewegungsmoment die mittlere Fläche durchschritten, wie zu Anfang des Zeitelementes $\varDelta t_1$ in dem Zwischenraum zwischen je zwei Flächen enthalten war.

Lassen wir die Annahme fallen, daß keine Zusammenstöße zwischen den Kugeln stattfinden, so bleibt dieses Ergebnis unverändert bestehen.

Stoßen zwei Kugeln derart zusammen, daß ihre Centrilinie im Augenblick des Stoßes die Richtungskosinus $\cos\lambda$, $\cos\mu$, $\cos\nu$ besitzt, so hat die Projektion des Abstandes $2\,r$ der beiden Mittelpunkte der Kugeln auf die x-Achse die Länge $2\,r\cos\lambda$. Die Dauer des Zusammenstoßes sei Δt und die Geschwindigkeit ξ_ν durch die Gleichung

$$2\,r\cos\lambda = \xi_\nu \Delta t$$

bestimmt. Der Zusammenstoß bewirkt, daß an einem bestimmten Ort in einem bestimmten Zeitpunkt die Komponente des Bewegungsmoments $m\,\xi'_\nu$ verschwindet und an einem in der x-Richtung um die Strecke $2\,\nu\cos\lambda$ entfernten Ort in einem um das Zeitelement Δt späteren Zeitpunkt durch die Komponente des Bewegungsmoment $m\,\xi''_\nu$ ersetzt wird. Bestimmen wir aus den Gleichungen

$$\Delta t' + \Delta t'' = \Delta t$$
$$\xi'_\nu \Delta t' + \xi''_\nu \Delta t'' = \xi_\nu \Delta t$$

das Verhältnis von $\Delta t'$ und $\Delta t''$ und teilen das Zeitelement Δt in diesem Verhältnis so erhalten wir einen bestimmten Zeitpunkt, den wir als den Augenblick der Änderung des Bewegungsmomentes betrachten. Die Kugel bewegt sich nach dieser Auffassung bis zu diesem Zeitpunkt mit der Geschwindigkeit ξ'_ν, nach diesem Zeitpunkt mit der Geschwindigkeit ξ''_ν.

Das durch die Gleichung 101 bestimmte Zeitelement Δt_1, teilen wir so in die Unterelemente $\Delta t'_1$ $\Delta t''_n$., in deren Verlauf keine Zusammenstöße stattfinden, daß der Zeitpunkt jedes Zusammenstoßes mit dem Anfang oder dem Ende irgendeines dieser Unterelemente zusammenfällt. Für jedes Zeitelement $\Delta t'_n$ erhalten wir durch die Gleichung

$$\Delta x'_n = \tilde{\xi}_\lambda^{(n)} \Delta t'_n$$

ein Element $\Delta x'_n$, deren Summierung die Gleichung 101

$$\Delta x_1 = \tilde{\bar{\xi}}_\lambda \Delta t_1$$

ergibt. Die Gleichung 101 ist also unabhängig davon, ob Zusammenstöße während des Zeitelementes Δt_1 stattfinden oder nicht.

Wird die mittlere Fläche durch eine ruhende vollkommen glatte und vollkommen elastische Wand ersetzt, so werden die Geschwindigkeiten der im Verlauf der Zeit Δt_1 diese Wand treffenden Kugeln in der Weise umgekehrt, daß ebensoviel Bewegungsmoment gleicher Größe aber umgekehrter Richtung von der Wand während Δt_1 zurückgeworfen wird, wie die Wand in dieser Zeit erreicht.

Bezeichnen wir die Geschwindigkeiten der ankommenden und der zurückgeworfenen Kugeln mit ξ'_ν und ξ''_ν, so gelten die Gleichungen 98 unverändert für eine ruhende vollkommen elastische Wand.

Die Sachlage ändert sich wesentlich, wenn der Raum zwischen der Wand und einer der beiden anderen Flächen durch eine Verschiebung der elastischen Wand vergrößert oder verkleinert wird.

Eine derartige Verschiebung kann nicht bewirkt werden, ohne daß Bewegungsmoment von den Kugeln auf die Wand oder in umgekehrtem Sinne übertragen wird.

Wird die elastische Wand in der x-Richtung verschoben, so verschwindet die rechte Seite der ersten der Gleichungen 97 nicht mehr. Setzen wir diese Gleichung in die Form:

$$m\sum_{n'}\xi'_\nu - m\sum_{n''}\xi''_\nu = m\sum_{n'}\Delta\xi'_\nu = -m\sum_{n''}\Delta\xi''_\nu,$$

so erhalten wir für das bei einer Verschiebung positiver bzw. negativer Richtung auf die elastische Wand in der Zeiteinheit übertragene Bewegungsmoment die Gleichungen:

$$\begin{aligned} m\sum_{n'}\frac{\Delta\xi'_\nu}{\Delta t} &= \Delta X' & \quad -m\sum_{n'}\frac{\Delta\xi''_\nu}{\Delta t} &= -\Delta X'' \\ m\sum_{n'}\Delta\eta'_\nu &= 0 & \quad -m\sum_{n''}\Delta\eta''_\nu &= 0 \\ m\sum_{n'}\Delta\zeta'_\nu &= 0 & \quad -m\sum_{n''}\Delta\zeta''_\nu &= 0. \end{aligned} \qquad 102)$$

Bewegen sich die Wand und das Bewegungsmoment der Kugeln in gleicher bzw. entgegengesetzter Richtung, so erreicht in der durch Gleichung 101 bestimmten Zeit Δt_1 ein kleinerer bzw. größerer Betrag von Bewegungsmoment die bewegte Wand als ursprünglich in dem betrachteten Zwischenraum enthalten war.

Wird die Wand mit der Geschwindigkeit

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = C \qquad 103)$$

verschoben, so läßt sich für jeden beliebig vorgeschriebenen Wert von C und $\bar{c}$ und für jeden Wert von Δx_1 immer ein Wert von Δt berechnen, derart daß im Verlauf dieser Zeit Δt von der bewegten elastischen Wand ein Betrag von Bewegungsmoment zurückgeworfen wird, der gleich ist dem ganzen ursprünglich in dem Zwischenraum von der Dicke Δx_1 enthaltenen Betrag. Da dieser Betrag im Verlauf dieser Zeit die Strecke $\Delta x_1 + \Delta x$ durchlaufen muß, erhalten wir aus der Gleichung

$$\frac{\Delta x_1}{\Delta t_1} \Delta t = \Delta x_1 + \Delta x$$

für die Zeit Δt die Beziehung:

$$\frac{\Delta x_1}{\Delta t} = \frac{\tilde{c}}{\sqrt{2}} - C. \tag{104}$$

Die Kugeln, welche im Verlauf des Zeitelementes Δt von der ruhenden oder von der bewegten Wand zurückgeworfen werden, können wir ersetzen durch die gleiche Zahl von Kugeln, die alle das gleiche Bewegungsmoment $m\tilde{\xi}'_\nu$ bzw. $m\tilde{\xi}''_\nu$ besitzen. Erfüllen diese Kugeln vor und nach dem Stoß auf die Wand die Voluma V' und V'', in denen die Energiedichte P' und P'' vorhanden ist, so haben wir für die ruhende Wand die Gleichung

$$P'V' - P''V'' = 0. \tag{105}$$

Wird die Wand verschoben, so ändern sich Energiedichte und Volum und wir erhalten

$$\Delta(P'V') = -\Delta(P''V'') = \Delta E. \tag{106}$$

Wir betrachten jetzt den Fall, daß die beiden der yz-Ebene parallelen Wände des Raumes V mit entgegengesetzt gleichen, sonst beliebigen Geschwindigkeiten verschoben werden.

Die Zeit Δt bestimmen wir durch die Gleichung 104 so, daß Δx_1 dem ursprünglichen Abstand dieser beiden Wände und V dem Anfangsvolum des Raumes gleich ist. Die Untersuchung beschränken wir zunächst auf diejenige Wand, welche von den in positiver Richtung sich bewegenden Kugeln getroffen wird.

Die totale Veränderung des Energieinhalts in der Zeiteinheit wird dargestellt durch die Gleichung:

$$\frac{\Delta(P'V')}{\Delta t} = \frac{\Delta E}{\Delta t}.$$

Diese Veränderung ist gleich dem Effekt einer Kraft oder gleich der in der Zeiteinheit von dieser Kraft geleisteten Arbeit. Bezeichnen wir die in der x-Richtung genommene partielle Differenz mit $\varDelta_x (P' V')$, so erhalten wir die partielle Änderung des Energieinhalts:

$$\frac{\varDelta E}{\varDelta x} \frac{\varDelta x}{\varDelta t} = \frac{\varDelta_x (P' V)}{\varDelta x} \frac{\varDelta x}{\varDelta t}. \tag{107}$$

Die beiden Seiten dieser Gleichung enthalten das Produkt einer Kraft mit einer Geschwindigkeit.

Die erste Gleichung 102

$$m \sum_{n'} \frac{\varDelta \xi'_\nu}{\varDelta t} = \varDelta X' = \frac{\varDelta E}{\varDelta x}$$

enthält die Veränderung eines Bewegungsmoments in der Zeiteinheit, also eine Kraft. Multiplizieren wir beide Seiten dieser Gleichung mit $\frac{\varDelta x}{\varDelta t}$,

$$m \frac{\varDelta x}{\varDelta t} \sum_{n'} \frac{\varDelta \xi'_\nu}{\varDelta t} = \varDelta X' \frac{\varDelta x}{\varDelta t} = \frac{\varDelta E}{\varDelta x} \frac{\varDelta x}{\varDelta t} \tag{108}$$

so erhalten wir Produkte von der gleichen Art wie in Gleichung 107 oder wieder den Effekt einer Kraft.

Gleichungen 107 und 108 beziehen sich auf denselben Vorgang, die Verschiebung der Wand um die Strecke $\varDelta x$ im Verlauf der Zeit $\varDelta t$. Da der Effekt für die beiden Gleichungen gleich ist, können wir die beiden Ausdrücke für diesen Effekt einander gleich setzen. Lassen wir den Faktor $\frac{\varDelta x}{\varDelta t}$ auf beiden Seiten fort, so erhalten wir die Gleichung

$$m \sum_{n'} \frac{\varDelta \xi'_\nu}{\varDelta t} = \frac{\varDelta_x (P' V')}{\varDelta x} \tag{109}$$

deren rechte Seite lediglich eine Umformung der auf der linken Seite stehenden Veränderung des Bewegungsmomentes enthält.

Die Ausführung der Differenz des Produktes ergibt

$$\varDelta (P' V') = \pm P' \varDelta V' \mp V' \varDelta P' = \varDelta V' \varDelta P'$$
$$= \pm (P' \mp \frac{1}{2} \varDelta P') \varDelta V' \mp (V' \pm \frac{1}{2} \varDelta V') \varDelta P'$$

und

$$m \sum_{n'} \frac{\varDelta \xi'_\nu}{\varDelta t} = \pm (P' \mp \frac{1}{2} \varDelta_x P') \frac{\varDelta_x V'}{\varDelta x} \mp (V' \mp \frac{1}{2} \varDelta_x V') \frac{\varDelta_x P'}{\varDelta x}.$$

Setzen wir

$$m \sum_{n'} \frac{\Delta \xi'_{\nu}}{\Delta t} = m \sum_{n'} \frac{\Delta_V \xi'_{\nu}}{\Delta V'} \frac{\Delta V'}{\Delta t} + m \sum_{n'} \frac{\Delta_P \xi'_{\nu}}{\Delta P'} \frac{\Delta P'}{\Delta t}$$

so können wir die Gleichung 109 in die beiden folgenden zerlegen:

$$m \sum_{n'} \frac{\Delta_V \xi'_{\nu}}{\Delta V'} \frac{\Delta V'}{\Delta t} = \pm \left(P' \mp \frac{1}{2} \Delta_x P\right) \frac{\Delta_x V'}{\Delta x} \qquad 109\,a)$$

$$m \sum_{n'} \frac{\Delta_P \xi'_{\nu}}{\Delta P'} \frac{\Delta P'}{\Delta t} = \mp \left(V' \pm \frac{1}{2} \Delta_x V'\right) \frac{\Delta_x P'}{\Delta x}$$

Das obere bzw. untere Vorzeichen entspricht der positiven bzw. negativen Verschiebung der Wand, welche von den positiven Bewegungsmomenten getroffen wird.

Die x-Komponente ξ'_{ν} der Geschwindigkeit einer bestimmten Kugel erfährt während Δt den Zuwachs $\mp \Delta \xi'_{\nu}$. Für den konstanten Mittelwert

$$\xi'_{\nu} \mp \frac{1}{2} \Delta \xi'_{\nu}$$

dieser Geschwindigkeit und die Verschiebungsgeschwindigkeit der Wand haben wir die Beziehung

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \pm \alpha_{\nu} \left(\xi'_{\nu} \mp \frac{1}{2} \Delta \xi'_{\nu}\right) = \pm \tilde{\alpha} \left(\tilde{\xi}' \mp \frac{1}{2} \Delta \tilde{\xi}'\right). \qquad 110)$$

Multiplizieren wir die beiden Gleichungen 109 und 110, so erhalten wir zunächst

$$\pm m \sum_{n'} \alpha_{\nu} \left(\xi'_{\nu} \mp \frac{1}{2} \Delta \xi'_{\nu}\right) \frac{\Delta \xi'_{\nu}}{\Delta t} = \frac{\Delta_x (P' V')}{\Delta x} \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

Nach dem Mittelwertsatz kann die Konstante α_{ν} dieses Ausdrucks durch den vor das Summenzeichen tretenden Mittelwert α ersetzt werden. Eine einfache Umformung ergibt

$$\mp \alpha \frac{m}{2} \sum_{n'} \frac{\Delta \xi'^2_{\nu}}{\Delta t} = \frac{\Delta_x (P' V')}{\Delta x} \frac{\Delta x}{\Delta t}$$

und weiter

$$\mp \alpha n' \frac{m}{2} \frac{\Delta \overline{\xi'^2_{\nu}}}{\Delta t} = \frac{\Delta_x (P' V')}{\Delta x} \frac{\Delta x}{\Delta t} \qquad 111\,a)$$

Für die andere der yz Ebene parallele Wand des Raumes V, welche von den negativen Bewegungsmomenten getroffen wird, erhalten wir die Gleichung

$$\mp \alpha n'' \frac{m}{2} \frac{\Delta \overline{\xi''^2_{\nu}}}{\Delta t} = \frac{\Delta_x (P'' V'')}{\Delta x} \frac{\Delta x}{\Delta t} \qquad 111\,b)$$

Nun ist aber die Gesamtzahl aller Kugeln

$$n = 2\,n' = 2\,n''$$

und ihre Energiedichte

$$P = P' + P'';$$

außerdem haben wir

$$\overline{\xi'_r{}^2} + \overline{\xi''_r{}^2} = 2\overline{\xi_r{}^2}$$

und

$$V' = V'' = V.$$

Die Addition der Gleichungen 111 a und 111 b ergibt also:

$$\mp \alpha\, n \frac{m}{2} \frac{\Delta \xi_r}{\Delta t} = \frac{\Delta_x (P\,V)}{\Delta x} \frac{\Delta x}{\Delta t} \tag{112}$$

Auch hier läßt sich die totale Gleichung in partielle zerlegen

$$\mp \alpha\, n \frac{m}{2} \frac{\Delta_V \overline{\xi_r{}^2}}{\Delta V} \frac{\Delta V}{\Delta t} = \pm \left(P \mp \frac{1}{2} \Delta_x P\right) \frac{\Delta_x V}{\Delta x} \frac{\Delta x}{\Delta t} \tag{112 a}$$

Lassen wir die beiden Teilvorgänge nicht gleichzeitig an beiden Wänden, sondern nacheinander an einer Wand ablaufen, so erhalten wir das gleiche Ergebnis.

Die Ableitung des durch Gleichung 112 dargestellten Gesetzes beruht wesentlich auf der Verwendung endlicher Differenzen. Es wird gezeigt, daß eine endliche Zahl von Bewegungsmomenten, die sich mit endlichen Geschwindigkeiten bewegen, in einer bestimmten Zeit eine bestimmte endliche Strecke durchläuft. Diese Zeit muß ebenfalls eine endliche Größe sein, denn eine endliche Strecke kann in unendlich kleiner Zeit nur von einer unendlich großen Geschwindigkeit zurückgelegt werden.

Aus den beiden letzten Gleichungen 112 ergibt eine einfache Rechnung

$$\mp n \frac{m}{2} \frac{\Delta \overline{\eta_r{}^2}}{\Delta t} = 0 \tag{113}$$

$$\mp n \frac{m}{2} \frac{\Delta \overline{\zeta_r{}^2}}{\Delta t} = 0.$$

Durch die Verschiebung der zur x-Achse senkrechten Wand in der x-Richtung, wird lediglich die x-Komponente der in dem Raum V enthaltenen Bewegungsmomente verändert. Es müßte daher möglich sein, der Komponente in dieser Richtung jeden beliebigen Wert zu erteilen, ganz unabhängig von dem Wert der Komponenten der beiden anderen Richtungen. Die Beobachtung zeigt jedoch, daß ein Ausgleich zwischen den verschiedenen Richtungen stattfindet, und daß die Hypothese rotationsloser, vollkommen elastischer Kugeln das Verhalten des Kugelsystems nicht vollständig beschreiben kann.

Wollen wir unter Aufrechterhaltung dieser Hypothese die Beobachtung wiedergeben, so müssen wir gleichzeitig drei zu den drei Achsen senkrechte Wandflächen mit den gleichen Geschwindigkeiten

$$\frac{\Delta x}{\Delta t} = \frac{\Delta y}{\Delta t} = \frac{\Delta z}{\Delta t} \tag{114}$$

verschieben, um zu erreichen, daß die Komponenten des Bewegungsmoments parallel den drei Achsen in gleicher Weise verändert werden.

Wir erhalten so das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} \mp \frac{\alpha}{2} n \frac{m}{2} \frac{\Delta \overline{\xi_\nu^2}}{\Delta t} &= \frac{\Delta_x (PV)}{\Delta x} \frac{\Delta x}{\Delta t} \\ \mp \frac{\alpha}{2} n \frac{m}{2} \frac{\Delta \overline{\eta_\nu^2}}{\Delta t} &= \frac{\Delta_y (PV)}{\Delta y} \frac{\Delta y}{\Delta t} \\ \mp \frac{\alpha}{2} n \frac{m}{2} \frac{\Delta \overline{\zeta_\nu}}{\Delta t} &= \frac{\Delta_z (PV)}{\Delta z} \frac{\Delta z}{\Delta t} \end{aligned} \tag{115}$$

und hieraus durch Addition die Gleichung

$$\mp \frac{\alpha}{2} n \frac{m}{2} \frac{\Delta}{\Delta t} (\overline{\xi_\nu^2} + \overline{\eta_\nu^2} + \overline{\zeta_\nu^2}) = \frac{\Delta (PV)}{\Delta t}. \tag{116}$$

Diese Differenzengleichung formen wir durch Einführung neuer Bezeichnungen um. Wir setzen die mittlere Energie proportional einer Größe, die wir Temperatur nennen. Es sei also

$$\frac{m}{2} (\overline{\xi_\nu^2} + \overline{\eta_\nu^2} + \overline{\zeta_\nu^2}) = \frac{m}{2} \overline{c^2} = \frac{R}{N} T. \tag{117}$$

Ferner sei die Zahl von N Kugeln mit dem Namen Mol bezeichnet, derart daß

$$\nu N = n \qquad \text{wird.} \tag{118}$$

Aus Gleichung 116 erhalten wir hierdurch

$$\alpha \nu R \frac{\Delta T}{\Delta t} = \frac{\Delta (PV)}{\Delta t}. \tag{119}$$

Die Summation dieser Gleichung über den beliebigen Zeitraum t ergibt:

$$\alpha \nu RT = PV + \text{const.} \tag{120}$$

Bestimmen wir die Konstante dadurch, daß nach Definition Temperatur T und Energiedichte P gleichzeitig verschwinden, so erhalten wir:

$$\alpha \nu RT = PV. \tag{121}$$

Der Faktor α hängt davon ab, in welcher Weise die Wand bewegt wird und ist für jeden besonderen Fall verschieden. Wir können uns von diesem individuellen Faktor befreien, wenn wir den Quotienten der Gleichungen 119 und 121 bilden und erhalten die Gleichung

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta V}{V}, \tag{122}$$

welche ganz unabhängig von der Art wie die Wand verschoben wird stets richtig ist.

Die Summierung der Gleichung 122 über die Zeit t führt wieder auf Gleichung 121 zurück.

Setzen wir für das Produkt RT die Bezeichnung Q, die Wärmemenge heißen soll, so können wir die Gleichung 122 auch in der Form

$$\frac{\Delta Q}{T} = R\left(\frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta P}{P}\right) \tag{123}$$

schreiben.

Leitet man die Bewegung der Wand so, daß stets

$$\alpha = 1$$

ist, so erhält man das Gesetz von BOYLE-MARIOTTE

$$PV = \nu RT. \tag{124}$$

Diese Bedingung ist erfüllt, wenn die Geschwindigkeit C der Wand der Geschwindigkeit $\tilde{\xi}$ stets gleich ist.

$$C = \tilde{\xi} = \frac{\tilde{c}}{\sqrt{2}}.$$

Sind diese beiden Geschwindigkeiten von entgegengesetzter Richtung, so bietet die Ausführung nur experimentelle Schwierigkeiten. Ist die Geschwindigkeitsrichtung gleich, so ist diese Geschwindigkeit eine Grenze, die praktisch nie erreicht werden kann, da in diesem Falle bei endlichem Δx, das Zeitelement Δt unendlich groß sein müßte.

Aus Gleichung 122 geht hervor, daß die Temperaturänderung nicht durch die Arbeit, sondern durch den Effekt eindeutig bestimmt wird. Wird eine bestimmte gleiche Arbeit in verschiedenen Zeiten mit verschiedenen Effekt auf ein Kugelsystem übertragen oder von ihm geleistet, so ist die Temperaturänderung verschieden.

Aus den Versuchen von JOULE ist bekannt, daß das mechanische Äquivalent der Wärme durch Kompressionsversuche an Gasen aus der aufgewendeten Arbeit nicht eindeutig bestimmt werden kann.

Freiburg i. B., August 1915.

8. Die kinetische Theorie der Materie nach CLAUSIUS, CLERK MAXWELL, BOLTZMANN und GIBBS.

Nach dem Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten von CLERK MAXWELL und BOLTZMANN wird die Anzahl der Kugeln mit Geschwindigkeitskomponenten zwischen den Grenzen:

$$\begin{array}{ccc} \xi & & \xi + d\xi \\ \eta & \text{und} & \eta + d\eta \\ \zeta & & \zeta + d\zeta \end{array} \qquad 125)$$

gegeben durch den Ausdruck

$$a\, e^{-\alpha^2(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta. \qquad 126)$$

Die Gesamtzahl aller Kugeln überhaupt, deren Geschwindigkeitskomponenten zwischen den Grenzen $-\infty$ und $+\infty$ liegen, wird bestimmt durch das Integral:

$$n = a \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta. \qquad 127)$$

Die Ausführung des dreifachen Integrals ergibt:

$$n = a \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\alpha}\right)^3$$

und die Konstante a hat den Wert:

$$a = n \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \qquad 128)$$

Zur Bestimmung der Bedeutung dieser Konstanten schlägt BOLTZMANN den folgenden Weg ein. Durch die Substitution:

$$\begin{aligned} \xi &= r \sin\vartheta \cos\zeta & 0 &< r < \infty \\ \eta &= r \sin\vartheta \sin\zeta & 0 &< \vartheta < \pi \\ \zeta &= r \cos\vartheta & 0 &< \zeta < 2\pi \end{aligned} \qquad 129)$$

wird das Integral transformiert in die Form:

$$n = a \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-\alpha^2 r^2} r^2 \sin\vartheta \, dr \, d\vartheta \, d\zeta. \qquad 130)$$

Hieraus wird durch Integration nach ϑ und ζ

$$n = 4 a \pi \int_0^\infty r^2 e^{-\alpha^2 r^2} dr = a \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\alpha}\right)^3$$

Von den n Kugeln ist zwischen den Grenzen r und r + dr die Anzahl:

$$\nu = 4 a \pi r^2 e^{-\alpha^2 r^2} dr \qquad 131)$$

enthalten. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Geschwindigkeit einer bestimmten Kugel zwischen diesen Grenzen liegt, ist also:

$$\frac{\nu}{n} = \frac{4\alpha^3}{\sqrt{\pi}} r^2 e^{-\alpha^2 r^2} dr.$$

Diese Wahrscheinlichkeit besitzt, wie eine einfache Rechnung zeigt, für

$$r = \pm \frac{1}{\alpha}$$

ein Maximum. Nach MAXWELL und BOLTZMANN ist daher dieser Wert der Geschwindigkeit ihr wahrscheinlichster Wert und die Konstante α der reziproke Wert der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit.

Dieser Schluß ist nicht einwandfrei. Durch die Substitution haben wir die ursprüngliche Einteilung des Raumes in gleiche parallelepipedische Elemente $d\xi \, d\eta \, d\zeta$ transformiert in eine solche in konzentrische Kugelschalen $4\pi r^2 dr$, deren Größe mit wachsendem r wächst.

Die Wahrscheinlichkeit, daß eine Kugel in der Volumeinheit einer Kugelschale vom Radius r und der Dicke dr liege, hat den Wert

$\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^3 e^{-\alpha^2 r^2}$. Dieser Ausdruck hat für $r = 0$ den Maximalwert $\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^3$ und fällt mit wachsendem r von diesem Wert stets abnehmend bis zur Grenze Null. Ein zweites Maximum an der Stelle $r = \pm \frac{1}{\alpha}$ ist nicht vorhanden.

Die Wahrscheinlichkeit, daß eine Kugel in einer der Kugelschalen $4\pi r^2 dr$ von veränderlicher Größe liegt, hat den Wert $\left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^3 4\pi r^2 e^{-\alpha^2 r^2} dr$ und für $r = \pm \frac{1}{\alpha}$ den Maximalwert $\frac{4\alpha}{e\sqrt{\pi}} dr$.

Eine Kugelschale vom Radius Null hat den Inhalt Null und enthält keine Kugeln. Eine Kugelschale vom Radius $r = \infty$ und der Dicke dr enthält ebenfalls keine Kugeln, da die Zahl der Kugeln in der Volumeinheit mit wachsendem r sich der Grenze Null nähert. Zwischen diesen beiden Kugelschalen muß also eine Schale sich befinden, in der die Zahl der Kugeln und ihre Wahrscheinlichkeit ein Maximum hat. Wie MAXWELL und BOLTZMANN finden, ist dieses die Schale vom Radius $r = \pm \frac{1}{\alpha}$.

2. Die Verteilung der Geschwindigkeiten nach dem Gesetz von CLERK MAXWELL und BOLTZMANN ist aus physikalischen Gründen nicht stabil.

Der Integrand des GAUSS'schen Integrals $\Phi(x) = \int_0^\infty e^{-x^2} dx$ besitzt für den Wert $x = 0$ ein Maximum und fällt für größere oder kleinere Werte der Variabeln außerordentlich rasch gegen Null ab. Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, liefern nur die dem Wert Null der Variabeln x benachbarter Werte nennenswerte Beiträge zu dem Werte des Integrals.

Φ (0,1)	0,113 $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$
(0,2)	0,223
(0,3)	0,329
(0,4)	0,428
(0,5)	0,521
(1,0)	0,843
(2,0)	0,995
(∞)	1,000.

Bestimmen wir nach dem Gesetz von Maxwell und Boltzmann, wie viele der n Kugeln Geschwindigkeitskomponenten zwischen den Grenzen

$$-2 < \xi < +2 \qquad -2 < \eta < +2 \qquad -2 < \zeta < +2$$

oder Geschwindigkeiten $c = \sqrt{\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2}$ in dem Bereich

$$-3{,}46 < c < +3{,}46$$

besitzen, so finden wir die Kugelzahl

$$\bar{n} = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}}\right)^3 n \int_{-2}^{+2}\int_{-2}^{+2}\int_{-2}^{+2} e^{-\alpha^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta$$

$$\bar{n} = 0{,}995^3\, n = 0{,}985\, n.$$

Die Summe der absoluten Werte der Geschwindigkeiten aller dieser 0,985 n Kugeln ist kleiner als $3{,}46 \cdot 0{,}985\, n$. Für die mittlere Geschwindigkeit $\bar{c}$ der übrigen 0,015 n Kugeln haben wir, wenn wir die mittlere Geschwindigkeit aller n Kugeln z. B. zu 3190 m/sec annehmen, folgende Ungleichung:

$$\begin{aligned} 3190\, n - 3{,}46 \cdot 0{,}985\, n &< 0{,}015\, n\, \bar{c} < 3190\, n \\ 3186{,}6 &< 0{,}015\ \bar{c} < 3190 \\ 212\,444 &< \qquad\ \ \bar{c} < 212\,666. \end{aligned}$$

Die mittlere Geschwindigkeit dieser 0,015 n Kugeln muß also 212,5 km/sec betragen, um die mittlere Geschwindigkeit aller n Kugeln auf 3,19 km/sec zu bringen. Die äußersten Grenzen ihrer Geschwindigkeiten sind Null und 425 km/sec.

Wir haben also nach dem Verteilungsgesetz von Clerk Maxwell und Boltzmann eine Gesamtheit von Kugeln mit der mittleren Geschwindigkeit 3,19 km/sec, die besteht aus einer ganz überwiegend großen Menge ruhender oder langsam bewegter Kugeln, zwischen denen eine verschwindend kleine Anzahl außerordentlich rasch bewegter Kugeln sich befindet.

Eine derartige Verteilung bietet der anschaulichen Erklärung des statischen oder dynamischen Druckes dieser Kugeln große Schwierigkeiten. Für Vorgänge wie Diffusion oder chemische Reaktion ist eine anschauliche Vorstellung kaum mehr möglich.

3. Die Bestimmung von Mittelwerten gewisser Größen, die den einzelnen Kugeln der Bereiche $d\bar{\omega}_k$ zugehören, mittels des Verteilungsgesetzes nach MAXWELL, BOLTZMANN und GIBBS ist mathematisch nicht einwandfrei.

Die Zahl der Kugeln ist nach CLERK MAXWELL und BOLTZMANN

$$\nu = a\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta.$$

Die Summe ihrer Geschwindigkeitsquadrate wird dargestellt durch

$$\nu\overline{c^2} = a\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} c^2 e^{-\alpha^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta. \qquad 133)$$

Der Quotient der Integrale ist der Mittelwert der Geschwindigkeitsquadrate. Es ist also:

$$\overline{c^2} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} c^2 e^{-\alpha^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta}{\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta.} \qquad 134)$$

Die Auswertung ergibt:

$$\overline{c^2} = \frac{3}{2\alpha^2}.$$

CLERK MAXWELL und BOLTZMANN nehmen an, daß die Konstante in den beiden Integralen den gleichen Wert a hat. Es handelt sich jedoch um die Berechnung der Integrale zweier vollständig verschiedener Funktionen. Wir müssen daher für das zweite Integral eine Konstante b aus der Gleichung

$$\nu\overline{c^2} = b\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} c^2 e^{-\alpha^2(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)}\, d\xi\, d\eta\, d\zeta$$

bestimmen und erhalten das in Abschnitt 6 hergeleitete Ergebnis. Die Schlußweise von MAXWELL und BOLTZMANN führt dagegen zu dem Ergebnis, daß die wahrscheinlichste und die mittlere Energie nicht zusammenfallen.

Ganz entsprechend erhalten sie für die mittlere Geschwindigkeit den Wert

$$\bar{c} = \frac{2}{\alpha\sqrt{\pi}}.$$

4. Die im dritten Abschnitt durchgeführte Ableitung der Gesetze, welche die Veränderung der Geschwindigkeitsverteilung bestimmen, hat äußerlich eine gewisse Ähnlichkeit mit der Form, in der diese Ableitung von CLERK MAXWELL und von BOLTZMANN (Vorlesungen über Gastheorie I. 4) gegeben wird.

Gegen ihr Verfahren bestehen unter anderem folgende Einwendungen. BOLTZMANN gelangt zu Systemen von Gleichungen von der Form:

$$\frac{\partial f}{\partial t}\, dw\, dt = \int f' f'_1\, s^2 g \cos\vartheta\, dw'\, dw'_1\, d\lambda - \int f f_1\, s^2 g \cos\vartheta\, dw\, dw_1\, d\lambda,$$

worin die Integration über alle $dw\, dw_1\, d\lambda$ zu nehmen ist.

a. In diesen Gleichungen sind die beiden Seiten nicht von gleicher infinitesimaler Größenordnung, obgleich die Gleichungen hergeleitet werden indem zwei verschiedene Ausdrücke für die Stoßzahl aufgestellt und einander gleichgesetzt werden. Hierzu müssen beide Ausdrücke von gleicher Größenordnung sein und es muß auch auf der linken Seite ein Integral

$$\int \frac{\partial f}{\partial t}\, dw\, dw_1\, d\lambda\, dt$$

stehen.

b. In den Ausdrücken $f f_1\, dw\, dw_1$ und $f' f'_1\, dw'\, dw'_1$ ist der Unterschied nur Sache der Bezeichnung. Wird über alle $dw\, dw_1$ und $dw'\, dw'_1$ integriert, so sind diese Summen identisch. Die rechten Seiten der Gleichungen von BOLTZMANN verschwinden also identisch für jeden beliebigen Zeitpunkt.

c. Die Kugeln zweier Bereiche dw, dw_1, die so zusammenstoßen, daß ihre Centrilinie im Augenblick des Stoßes im Bereich $d\lambda$ liegt, befinden sich nach dem Stoß in den Bereichen dw', dw'_1. Es brauchen aber nicht umgekehrt alle diejenigen Kugeln, die durch den Zusammenstoß in die Bereiche dw, dw_1 eintreten, vor dem Stoß den Bereichen dw', dw'_1 angehört und einen Stoß mit einer Centrilinie des Bereiches $d\lambda$ durchgemacht zu haben. Die Kugeln können vielmehr aus den verschiedensten Bereichen dw'', dw''', $d\lambda'$, $d\lambda''$ usw. stammen, für welche im allgemeinen

$$dw\, dw_1\, d\lambda \gtrless dw''\, dw''_1\, d\lambda'$$

sein wird. Das Gleiche gilt auch für die Bereiche $dw'\, dw'_1\, d\lambda$. Die beiden Glieder der rechten Seite der Gleichung BOLTZMANNS müssen daher durch Summen ähnlicher Ausdrücke ersetzt werden.

5. Die kinetischen Ableitungen der Zustandsgleichung unterlassen es, zu zeigen, daß das Kugelsystem bei einer Änderung von Volum und Druck sich so verhält, wie wenn tatsächlich alle in den betrachteten Raum enthaltenen Kugeln zu der auf das System hierbei übertragenen oder von ihm geleisteten Arbeit ihren Beitrag geleistet hätten.

Die meisten dieser Ableitungen berücksichtigen nicht, daß die auf die einzelnen Achsenrichtungen entfallenden Anteile der Arbeit wesentlich partielle Differentiale sind.

Freiburg i. B., August 1915.

9. Zusammenfassung.

Ein System rotationsloser, vollkommen elastischer und vollkommen glatter Kugeln, die sich mit konstanter Translationsgeschwindigkeit in einem geschlossenen Raum mit vollkommen elastischen und vollkommen glatten Wänden bewegen, besitzt die Invarianten:

$$\begin{gathered} m\xi_1 + m\xi_2 \\ m\eta_1 + m\eta_2 \\ m\zeta_1 + m\zeta_2 \end{gathered} \tag{4}$$

$$\frac{m}{2}(\xi_1{}^2 + \eta_1{}^2 + \zeta_1{}^2) + \frac{m}{2}(\xi_2{}^2 + \eta_2{}^2 + \zeta_2{}^2) \tag{5}$$

$$\frac{m}{2}\left[(\xi_1 - \alpha_\lambda)^2 + (\eta_1 - \beta_\mu)^2 + (\zeta_1 - \gamma_\nu)^2\right] \tag{6}$$
$$+ \frac{m}{2}\left[(\xi_2 - \alpha_\lambda)^2 + (\eta_2 - \beta_\mu)^2 + (\zeta_2 - \gamma_\nu)^2\right].$$

Werden aus dem Gesamtraum V beliebig kleine, aber immer noch endlich kleine Volumelemente $\varDelta V$ herausgegriffen, die eine sehr große, aber immer noch endliche Anzahl von Kugeln enthalten, so soll das System den folgenden Bedingungen genügen:

1 a. Die Kugeldichte oder Zahl der Kugeln in der Volumeinheit eines bestimmten Volumelementes $\varDelta V$ ist konstant.

1 b. Die Kugeldichte ist gleich in allen Elementen $\varDelta V$ des Raumes V.

2 a. Der Mittelwert der lebendigen Kraft der Kugeln eines bestimmten Elementes $\varDelta V$ ist konstant.

2 b. Der Mittelwert der lebendigen Kraft der Kugeln ist gleich in allen Elementen $\varDelta V$ des Raumes V

2 c. Der Mittelwert der lebendigen Kraft der Kugeln einer bestimmten Geschwindigkeitsrichtung eines bestimmten Elementes $\varDelta V$ wird im Gleichgewichtszustand gleich für alle Richtungen.

3 a. Der absolute Mittelwert der Komponenten nach den Achsenrichtungen des Bewegungsmoments der Kugeln eines bestimmten Elementes $\varDelta V$ ist gleich für alle Achsen.

3 b. Der absolute Mittelwert der Komponenten des Bewegungsmoments nach den Achsenrichtungen der Kugeln ist gleich in allen Elementen $\varDelta V$ des Raumes V.

3 c. Die Summe der Komponenten des Bewegungsmomentes der Kugeln nach jeder einzelnen Achsenrichtung verschwindet für die Kugeln eines jeden bestimmten Elementes $\varDelta V$.

4. Die Bedingungen 1—3 sind vollständig unabhängig von der Art wie die Einteilung des Raumes V in Elemente $\varDelta V$ vorgenommen wird und gelten für alle möglichen Einteilungen in endlich kleine Volumelemente $V\varDelta$.

Wird der Raum V gleichzeitig auf zwei oder mehr verschiedene Arten in Elemente $\varDelta V$ geteilt, indem z. B. die Ecken der Elemente der einen Teilung mit den Mittelpunkten der Elemente der anderen Teilung zusammenfallen, so gelten die Bedingungen 1—3 für jede dieser verschiedenen Einteilungen.

Unterschreitet die Größe der Elemente $\varDelta V$ eine von der Kugeldichte des Raumes V abhängende untere Grenze, so tritt an Stelle der statistischen Behandlung des Kugelsystems die mechanische Behandlung der einzelnen Kugel.

Befindet sich eine Kugel zur Zeit t in einem Volumelement

$$dV_a = dx_{a_1}\, dy_{a_2}\, dz_{a_3} \qquad 17)$$

zwischen den Grenzen

$$\begin{array}{ll} x_{a_1} & x_{a_1} + dx_{a_1} \\ y_{a_2} & y_{a_2} + dy_{a_2} \\ z_{a_3} & z_{a_3} + dz_{a_3}, \end{array} \qquad 15)$$

liegen die Komponenten ihrer Geschwindigkeit in dem Geschwindigkeitselement

$$d\tilde{\omega}_k = d\xi_{k_1}\, d\eta_{k_2}\, d\zeta_{k_3} \qquad 18)$$

zwischen den Grenzen

$$\begin{array}{ll} \xi_{k_1} & \xi_{k_1} + d\xi_{k_1} \\ \eta_{k_2} & \eta_{k_2} + d\eta_{k_2} \\ \zeta_{k_3} & \zeta_{k_3} + d\zeta_{k_3}, \end{array} \qquad 16)$$

und wird die Anzahl der Kugeln in dem Einheitsbereich des Volum-Geschwindigkeitselementes $dV_a\, d\tilde{\omega}_k$ mit f bezeichnet, so ist die Anzahl n_{ak} der in diesem Element enthaltenen Kugeln

$$n_{ak} = f\, dV_a\, d\tilde{\omega}_k. \qquad 22)$$

Die Zahl der Kugeln in dem Volum

$$V = \int_{x_1}^{x_2}\int_{y_1}^{y_2}\int_{z_1}^{z_2} dx_{a_1}\, dy_{a_2}\, dz_{a_3} \qquad 19)$$

beträgt

$$n_k = \int_V f\, dV_a\, d\tilde{\omega}_k, \qquad 23)$$

diejenige in dem Bereich

$$\Phi = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} d\xi_{k_1}\, d\eta_{k_2}\, d\zeta_{k_3} \qquad 20)$$

$$n_a = \int_\Phi f\, dV_a\, d\tilde{\omega}_k. \qquad 26)$$

Die Gesamtzahl der Kugeln ist

$$n = \int_V\int_\Phi f\, dV_a\, d\tilde{\omega}_k. \qquad 24)$$

Es bestehen die Beziehungen

$$n_a = \frac{\partial n}{\partial V_a} dV_a \qquad n_k = \frac{\partial n}{\partial \tilde{\omega}_k} d\tilde{\omega}_k \tag{26}$$

$$n_{ak} = \frac{\partial^2 n}{\partial V_a \, \partial \tilde{\omega}_k} dV_a \, d\tilde{\omega}_k. \tag{25}$$

Die Funktion f ist eine mit der Zeit t veränderliche Größe und hängt ab von den numerischen Werten der Geschwindigkeitskomponenten ξ_{k_1}, η_{k_2}, ζ_{k_3}, sie enthält jedoch keine dieser Größen als explizite Variable.

Die Funktion f enthält als Variable die Anzahl der Zusammenstöße, durch welche Kugeln in den Bereich $dV_a \, d\tilde{\omega}_k$ ein- oder austreten.

Wird die Zahl der Kugeln zur Anfangszeit mit a, die Zahl der Zusammenstöße durch welche Kugeln des Bereiches während des Zeitraumes t ein- oder austreten, mit x und y bezeichnet, so ist

$$n_k = \int_V (a_k - x_k + y_k) \, dV_a \tag{29}$$

$$n = \int_V (a - x + y) \, dV_a. \tag{30}$$

Die Zahl der Kugeln des Bereiches $dV_a \, d\tilde{\omega}_k$, welche im Lauf des Zeitraumes t durch Zusammenstöße mit Kugeln des Bereiches $dV_a \, d\tilde{\omega}_l$ den ersten Bereich erreichen oder verlassen, ist

$$n_{kl} = \frac{\partial^2 n}{\partial \tilde{\omega}_k \, \partial \tilde{\omega}_l} \partial \tilde{\omega}_k \, \partial \tilde{\omega}_l = \int_V (a_{kl} - x_{kl} + y_{kl}) \, dV_a. \tag{32}$$

Im allgemeinen ist

$$a_{kl} = a_{lk} \qquad x_{kl} = x_{lk} \qquad y_{kl} = y_{lk}.$$

Liegt die Centrilinie zweier Kugeln der Bereiche $dV_a \, d\tilde{\omega}_k$ und $dV_a \, d\tilde{\omega}_l$ im Augenblick des Zusammenstoßes im Bereich

$$d\vartheta_\varkappa = d\lambda_{\varkappa_1} \, d\mu_{\varkappa_2} \, d\nu_{\varkappa_3} \tag{35}$$

zwischen den Grenzen

$$\begin{matrix} \lambda_{\varkappa_1} & \lambda_{\varkappa_1} + d\lambda_{\varkappa_1} \\ \mu_{\varkappa_2} & \mu_{\varkappa_2} + d\mu_{\varkappa_2} \\ \nu_{\varkappa_3} & \nu_{\varkappa_3} + d\nu_{\varkappa_3} \end{matrix} \tag{34}$$

so ist die Zahl der Kugeln des Bereiches $dV_a\, d\tilde{\omega}_k$, welche im Lauf des Zeitraumes t durch Zusammenstöße im Bereich $d\vartheta_\varkappa$ mit Kugeln des Bereichs $dV_a\, d\tilde{\omega}_l$ den ersten Bereich erreichen oder erlassen

$$n_{kl\varkappa^2} = \frac{\partial^2 n_{kl}}{\partial \vartheta_\varkappa{}^2} = \frac{\partial^4 n}{\partial \tilde{\omega}_k\, \partial \tilde{\omega}_l\, \partial \vartheta_\varkappa{}^2}\, d\tilde{\omega}_k\, d\tilde{\omega}_l\, d\vartheta_\varkappa{}^2 \qquad 36\,b)$$

$$n_{kl\varkappa^2} = \int\limits_V (a_{kl\varkappa^2} - x_{kl\varkappa^2} + y_{kl\varkappa^2})\, d\tilde{\omega}_k\, d\tilde{\omega}_l\, d\vartheta_\varkappa{}^2\, dV_a.$$

Die Kugeldichte oder die Zahl der in der Einheit der Bereiche dV_a, $d\tilde{\omega}_k\, d\tilde{\omega}_l\, dV_a$, $d\tilde{\omega}_k\, d\tilde{\omega}_l\, d\vartheta_k{}^2\, dV_a$ zur Zeit t enthaltenen Kugeln ist

$$\nu = a - x + y \qquad 37)$$

$$\nu_{kl} = a_{kl} - x_{kl} + y_{kl}$$

$$\nu_{kl\varkappa^2} = a_{kl\varkappa^2} - x_{kl\varkappa^2} + y_{kl\varkappa^2}.$$

Die Zahlen der in der Zeit und Bereichseinheit stattfindenden Zusammenstöße, welche die Kugeldichte vergrößern oder verkleinern, sind $\frac{\partial \nu}{\partial x}\frac{dx}{dt}$ und $\frac{\partial \nu}{\partial y}\frac{dy}{dt}$.

Die Geschwindigkeitsbereiche werden in zwei Klassen geteilt. In die erste Klasse werden alle Bereiche eingeordnet, deren Kugeldichte abnimmt, in die zweite Klasse die, deren Kugeldichte unverändert bleibt oder zunimmt.

Die Kugeldichte eines Bereiches $d\tilde{\omega}_k\, dV_a$ der ersten Klasse für die Anfangszeit und für eine beliebige Zeit werden mit a_k und ν_k^a, diejenigen eines Bereiches $d\tilde{\omega}_l\, dV_a$ der zweiten Klasse werden mit b_l und ν_l^b bezeichnet.

Der Bereich Φ aller Geschwindigkeiten zerfällt entsprechend den beiden Klassen von Geschwindigkeitsbereichen in die Bereiche Φ_a und Φ_b derart, daß

$$\Phi = \Phi_a + \Phi_b$$

ist.

Es gibt zwölf verschiedene Paarungsfälle für die Zusammenstöße von Kugeln verschiedener Klassen. Diese Möglichkeiten sind in einfacher Bezeichnung

$$aa = bb$$
$$aa = ab$$
$$bb = ab$$
$$aa = aa$$
$$bb = bb$$
$$ab = ab.$$

Die Kugeldichten der Bereiche $d\tilde{\omega}_k \, dV_a$, $d\tilde{\omega}_l \, dV_a$ sind Funktionen von zwölf Variabeln. Ihr allgemeinster Ausdruck ist:

$$\nu_k^a = a_k - x_k + y_k - u_k + v_k - s_k + t_k \\ - x'_k + y'_k - x''_k + y''_k - x'''_k + y'''_k \tag{38}$$

$$\nu_l^b = b_l + x_l - y_l + u_l - v_l + s_l - t_l \\ + x'_l - y'_l + x''_l - y''_l + x'''_l - y'''_l.$$

Nur die drei ersten Paarungsfälle verändern die Verteilung der Kugeldichte im Bereiche dV_a. Es ist daher:

$$\nu^a = a - x + y - u + v - s + t = a - z - w - r \tag{39}$$
$$\nu^b = b + x - y + u - v + s - t = b + z + w + r.$$

Die Zahl der Zusammenstöße in der Zeit- und Volumeinheit der Kugeln des Bereiches $d\tilde{\omega}_k \, dV_a$ der ersten Klasse mit allen Kugeln erster Klasse, welche beide Kugeln in die zweite Klasse versetzen, ist

$$\frac{\partial \nu_k^a}{\partial x_k} \frac{dx_k}{dt} = -\frac{dx_k}{dt}, \tag{42}$$

diejenige mit den Kugeln des Bereiches $d\tilde{\omega}_l \, dV_a$ allein

$$-\frac{d}{dt} \frac{\partial x_k}{\partial \tilde{\omega}_l} = -\frac{dx_{kl}}{dt}. \tag{42 a}$$

Die Zahl der Zusammenstöße in der Zeit- und Volumeinheit der Kugeln der Bereiche $d\tilde{\omega}_k \, dV_a$ und $d\tilde{\omega}_l \, dV_a$ ist proportional den beiden Zahlen $\nu_k^a \, d\tilde{\omega}_k$ und $\nu_l^b \, d\tilde{\omega}_l$ der in der Volumeinheit enthaltenen Kugeln dieser beiden Bereiche. Es ist daher

$$-\frac{dx_{kl}}{dt} = -\frac{d}{dt} \frac{\partial^2 x}{\partial \tilde{\omega}_k \, \partial \tilde{\omega}_l} d\tilde{\omega}_k \, d\tilde{\omega}_l = -k_{1kl} \, \nu_k^a \, \nu_l^a \, d\tilde{\omega}_k \, d\tilde{\omega}_l. \tag{43}$$

Die Zahl aller Zusammenstöße überhaupt der Kugeln aller Bereiche erster Klasse ist

$$-\frac{d}{dt} \int\limits_{\Phi_a} \int\limits_{\Phi_a} \frac{\partial^2 x}{\partial \tilde{\omega}_k \, \partial \tilde{\omega}_l} d\tilde{\omega}_k \, d\tilde{\omega}_l = -k_1 \int\limits_{\Phi_a} \int\limits_{\Phi_a} \nu_k^a \, \nu_l^a \, d\tilde{\omega}_k \, d\tilde{\omega}_l \tag{44}$$

$$-\frac{dx}{dt} = k_1 (a - z - w - r)^2. \tag{45}$$

Für die Zusammenstöße, die Kugeln zweiter Klasse in die erste versetzen, ist

$$-\frac{dy_{mn}}{dt} = -k_{2mn}\,\nu^b_m \nu^b_n\, d\tilde{\omega}_m\, d\tilde{\omega}_n \qquad 43)$$

$$-\frac{dy}{dt} = -k_2\,(b + z + w + r)^2. \qquad 45)$$

Durch die zur Variabeln y gehörenden Zusammenstöße verlieren die Klassen der einen Kugelkombination ebensoviel Kugeln wie die Klassen der anderen Kombination gewinnen. Es ist:

$$\frac{dy_{kl}}{dt} = \frac{dy_{mn}}{dt}$$

$$\frac{d}{dt}(x_{kl} - y_{mn}) = \frac{d}{dt}(x_{kl} - y_{kl}) = \frac{dz_{kl}}{dt}.$$

Die Zahl aller Zusammenstöße in der Zeit- und Volumeinheit der Kugeln der Bereiche $d\tilde{\omega}_k\, dV_a$, $d\tilde{\omega}_l\, dV_a$, $d\tilde{\omega}_m\, dV_a$, $d\tilde{\omega}_n\, dV_a$ ist:

$$\frac{dz_{kl}}{dt} = k_{1kl}\,\nu^a_k\,\nu^a_l\, d\tilde{\omega}_k\, d\tilde{\omega}_l - k_{2mn}\,\nu^b_m\,\nu^b_n\, d\tilde{\omega}_m\, d\tilde{\omega}_n. \qquad 47)$$

Die Zahl der Zusammenstöße dieser Kugeln, bei denen die Centrilinie der Kugeln im Augenblick des Stoßes im Bereich $d\vartheta_k$ liegt, ist

$$\frac{d}{dt} z_{kl\varkappa^2} = k_{1kl}\,\nu^a_{k\varkappa}\,\nu^a_{l\varkappa}\, d\tilde{\omega}_k\, d\tilde{\omega}_l - k_{2mn}\,\nu^b_{m\varkappa}\,\nu^b_{n\varkappa}\, d\tilde{\omega}_m\, d\tilde{\omega}_n. \qquad 49,1)$$

Die Veränderung der Verteilung der Geschwindigkeiten der Kugeln des Geschwindigkeitsbereiches Φ auf die einzelnen Klassen wird dargestellt durch die beiden Systeme von Differentialgleichungen:

$$\frac{dz}{dt} = k_1\,(a - z - w - r)^2 \qquad - k_2\,(b + z + w + r)^2 \qquad 50)$$

$$\frac{dw}{dt} = k_3(a - z - w - r)(b + z + w + r) - k_4\,(b + z + w + r)^2$$

$$\frac{dr}{dt} = k_5\,(a - z - w - r)^2 \qquad - k_6\,(a - z - w - r)\,(b + z + w + r)$$

$$\frac{d}{dt} z_{kl\varkappa^2} = k_{1kl} \nu^a_{k\varkappa} \nu^a_{l\varkappa} d\tilde{\omega}_k d\tilde{\omega}_l - k_{2mn} \nu^b_{m\varkappa} \nu^b_{n\varkappa} d\tilde{\omega}_m d\tilde{\omega}_n \tag{49}$$

$$\frac{d}{dt} w_{ko\varkappa^2} = k_{3ko} \nu^a_{k\varkappa} \nu^b_{o\varkappa} d\tilde{\omega}_k d\tilde{\omega}_o - k_{4mn} \nu^b_{m\varkappa} \nu^b_{n\varkappa} d\tilde{\omega}_m d\tilde{\omega}_n$$

$$\frac{d}{dt} r_{kl\varkappa^2} = k_{5kl} \nu^a_{k\varkappa} \nu^a_{l\varkappa} d\tilde{\omega}_k d\tilde{\omega}_l - k_{6im} \nu^a_{i\varkappa} \nu^b_{m\varkappa} d\tilde{\omega}_i d\tilde{\omega}_m$$

$$\frac{d}{dt} z'_{ko\varkappa^2} = k_{7ko} \nu^a_{k\varkappa} \nu^b_{o\varkappa} d\tilde{\omega}_k d\tilde{\omega}_o - k_{8im} \nu^a_{i\varkappa} \nu^b_{m\varkappa} d\tilde{\omega}_i d\tilde{\omega}_m .$$

Die rechte Seite des ersten Gleichungssystems hat in dem Intervall

$$-b < z + w + r < a \tag{61}$$

eine einfache reelle Wurzel α.

Das Gleichungssystem kann daher auf die Formen

$$\frac{dz}{dt} = (\alpha - Z) f_1 (Z) \tag{62}$$

$$\frac{dw}{dt} = (\alpha - Z) f_2 (Z)$$

$$\frac{dr}{dt} = (\alpha - Z) f_3 (Z)$$

und

$$\frac{dt}{dZ} = \frac{1}{(\alpha - Z) f(Z)} \tag{64}$$

$$\frac{dw}{dZ} = \frac{f_2 (Z)}{f(Z)}$$

$$\frac{dr}{dZ} = \frac{f_3 (Z)}{f(Z)}$$

gebracht werden.

Das partikuläre Integral der zweiten Form, welches zu dem singulären Punkt α gehört, hat die Gestalt:

$$\begin{aligned} t &= a_l \lg (\alpha - Z) + a_{10} + a_{11} (\alpha - Z) + \\ w &= \qquad\qquad\quad a_{20} + a_{21} (\alpha - Z) + \\ r &= \qquad\qquad\quad a_{30} + a_{31} (\alpha - Z) + \end{aligned} \tag{66}$$

Durch Inversion dieses Integralsystems erhält man ein Integral der ersten Form des Differentialgleichungssystems in der Gestalt

$$\begin{aligned} z &= \alpha_1 + c_{11} e^{-mt} + c_{12} e^{-2mt} + \\ w &= \alpha_2 + c_{21} e^{-mt} + c_{22} e^{-2mt} + \\ r &= \alpha_3 + c_{31} e^{-mt} + c_{32} e^{-2mt} + \end{aligned} \tag{67}$$

Es existiert ein eindeutig bestimmter Endzustand, dem sich die Geschwindigkeitsverteilung des Kugelsystems mit über alle Grenzen wachsender Zeit beliebig annähert, ohne ihn je zu erreichen.

Die Variabeln z, w, r nähern sich ihren Grenzwerten $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ stets wachsend. Jeder Zustand der Geschwindigkeitsteilung wird nur einmal erreicht und durchschritten.

Die Geschwindigkeiten $\frac{dz}{dt}, \frac{dw}{dt}, \frac{dr}{dt}$, mit denen sich die Variabeln z, w, r ihren Grenzwerten nähern, erreichen von ihrem Anfangswert ausgehend einen Maximalwert und nähern sich dann mit über alle Grenzen wachsender Zeit stets abnehmend dem Grenzwert Null. Der Maximalwert braucht nicht notwendig aufzutreten.

Auch das zweite System von Differentialgleichungen besitzt ein partikuläres Integralsystem, dessen Eigenschaften mit denen des ersten Systems übereinstimmen.

Setzt man an Stelle der Systeme von Differentialgleichungen Systeme von Differenzengleichungen, so existieren Systeme von Summen, deren Eigenschaften mit denen der Integralsysteme übereinstimmen.

Der Ausdruck: 85)

$$e^{-E^a_{k\varkappa}} = e^{-\frac{m}{2}\left[(\xi_{k1} - \tilde{c}\cos\lambda_{\varkappa_1})^2 + (\eta_{k2} - \tilde{c}\cos\mu_{\varkappa_2})^2 + (\zeta_{k3} - \tilde{c}\cos\nu_{\varkappa_3})^2\right]}$$

wird bezeichnet als die Energiefunktion derjenigen Kugeln des Bereiches $d\tilde{\omega}_k\, dV_a$, die im Augenblick des Zusammenstoßes in dem Bereich $d\vartheta_\varkappa$ ihrer Oberfläche von einer anderen Kugel berührt werden.

Die Grenze, welcher sich die Kugeldichte des Bereiches $d\tilde{\omega}_k\, dV_a\, d\vartheta_\varkappa$ im Gleichgewichtszustand nähert, ist proportional der Energiefunktion dieses Bereiches

$$a_{k\varkappa} - \alpha_{k\varkappa} = c_{ko}\, e^{-E^a_{k\varkappa}} \qquad 84)$$

$$b_{o\varkappa} + \beta_{o\varkappa} = c_{ko}\, e^{-E^b_{o\varkappa}}\,.$$

Die Wahrscheinlichkeit, daß sich im Gleichgewichtszustand irgendeine bestimmte unter allen ν Kugeln im Einheitsbereich des Bereichs $d\tilde{\omega}_k\, dV_a\, d\vartheta_\varkappa$ befindet, ist

$$\frac{c_{ko}}{\nu}\, e^{-E^a_{k\varkappa}}\,.$$

Diese Wahrscheinlichkeit erreicht ein Maximum für die Werte

$$\xi_{k_1} = \tilde{c}\cos\lambda_{\varkappa_1} \quad \eta_{k_2} = \tilde{c}\cos\mu_{\varkappa_2} \quad \zeta_{k_3} = \tilde{c}\cos\nu_{\varkappa_3}.$$

Die Größe $\tilde{c}$ ist definiert durch die Gleichung

$$\frac{m}{2}\tilde{c}^2 = \frac{m}{2}\overline{c^2}.$$

Die mittlere Energie aller Kugeln ist im Gleichgewichtszustand auch die wahrscheinlichste Energie der einzelnen Kugeln.

Der Bereich Θ aller möglichen Centrilinien zweier Kugeln wird bestimmt durch die Grenzen:

$$(o, o, o) < (\lambda, \mu, \nu) < (\pi, \pi, \pi).$$

Die gesamte Kugeldichte der Bereiche Φ und Θ im Gleichgewichtszustand ist:

$$\nu = c \int_\Phi \int_\Theta e^{-E_{k\varkappa}} d\tilde{\omega}_k \, d\vartheta_\varkappa. \tag{87}$$

$$\nu = c\,\pi^3 \sqrt{\frac{8\,\pi^3}{m^3}} \tag{91}$$

Werden an Stelle der Differenziale und Integrale Differenzen und Summen gesetzt, so bleibt das Ergebnis ungeändert.

Die Bestimmung des Mittelwertes irgendwelcher Größen P, mit denen die einzelnen Kugeln im Gleichgewichtszustand behaftet sind, durch die Gleichung

$$\nu \overline{P} = c' \int_\Phi \int_\Theta P\, e^{-E_{k\varkappa}} d\tilde{\omega}_k \, d\vartheta_\varkappa \tag{92}$$

führt zu dem trivialen Resultat

$$\nu \overline{P} = c' P_m \int_\Phi \int_\Theta e^{-E_{k\varkappa}} d\tilde{\omega}_\varkappa \, d\vartheta_\varkappa = \frac{c'}{c} \nu P_m$$

wobei P_m eine nach dem Mittelwertsatz zu berechnende Konstante bedeutet.

Ein System von Kugeln, die außer ihren den Bedingungen 1—4 genügenden Geschwindigkeiten alle noch ein und dieselbe konstante Translationsgeschwindigkeit besitzen, hat dieselbe Invariante für den Zusammenstoß zweier Kugeln und dieselbe Energiefunktion wie ein ruhendes Kugelsystem.

Die Veränderung der Geschwindigkeitsverteilung und die Verteilung im Gleichgewichtszustand eines gleichmäßig bewegten Kugelsystems gehorcht den gleichen Gesetzen wie diejenige eines ruhenden Kugelsystems.

Wird von einem Kugelsystem unter Veränderung des Volumens des einschließenden Raumes und der Energiedichte Arbeit nach außen geleistet oder von außen aufgenommen, so läßt sich immer ein Zeitraum Δt bestimmen, innerhalb dessen ein dem in dem Raum enthaltenen Betrag von Bewegungsmoment gleicher Betrag an der Arbeitsleistung sich beteiligt hat.

Die nach den verschiedenen Achsenrichtungen geleisteten Arbeiten sind partielle Differentiale.

Der statische Druck des Kugelsystems ist eine skalare Größe und proportional der Energiedichte.

Der dynamische Druck des Kugelsystems ist ein Vektor und gleich dem Produkt aus dem statischem Druck und einer Volumänderung in bestimmter Richtung.

Die Zustandsgleichung des Kugelsystems hat die Form

$$P V = \alpha \nu R T \qquad 121)$$

und hängt ab von der Geschwindigkeit, mit der die Änderung des Volums und des Druckes erfolgt. Ist diese Geschwindigkeit stets gleich der veränderlichen Geschwindigkeit $\frac{\tilde{c}}{\sqrt{2}}$, so geht die Zustandsgleichung in die dem Gesetz von BOYER-MARIOTTE entsprechende Form

$$P V = \nu R T. \qquad 124)$$

über.

Die Zustandsgleichung des Kugelsystems unabhängig von der Geschwindigkeit der Änderung von Volum und Druck hat die Form

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta V}{V}. \qquad 122)$$

Die Temperatur des Kugelsystems ist proportional der mittleren Energie seiner Kugeln.

Die Temperaturänderung des Kugelsystems wird nicht durch die geleistete Arbeit, sondern durch den geleisteten Effekt eindeutig bestimmt.

Straßburg i. E., Mai 1916.