Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XXIV. Jahrgang 1894.

München.

Verlag der K. Akademie.

1895.

In Commission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth).

Ueber den Beweis des Maxwell'schen Geschwindigkeitsvertheilungsgesetzes unter Gasmolekülen.

Von Ludwig Boltzmann.

(Eingelaufen 5. Mai.)

Der Abschnitt der Kirchhoff'schen Vorlesungen über Gastheorie überragt so wie die übrigen Theile dieses Werkes sowohl in der Vorzüglichkeit der Auswahl des Stoffes als auch in der Darstellung weit die gewöhnlichen Lehrbücher. So wird dort zum ersten Male auf die Richtigkeit der Thatsache hingewiesen, dass die 3 experimentell so oft gefundenen Werthe $1 \cdot 67$, $1 \cdot 4$ und $1 \cdot 33$ für das Verhältniss der Wärmecapacitäten eines Gases bei constantem Drucke und Volumen, aus der Annahme der Analogie der Gasmoleküle mit festen Körperchen folgen und ich will bei dieser Gelegenheit nur beiläufig bemerken, dass der Haupteinwand gegen diese Analogie, der auf der complicirten Natur des Spectrums selbst des *Hg*-Dampfes begründet ist, durch die Versuche von Pringsheim¹⁾ sehr an Bedeutung verliert, welche beweisen, dass diese Spectra nicht durch die regelmässige innere Wärmebewegung der Gasmoleküle zwischen je 2 Zusammenstössen, sondern durch fremdartige chemische Erregungen (elektrische Schwingungen im umgebenden Aether?) hervorgebracht werden.

1) Wied. Ann. 49, p. 347, 1893.

Umsomehr müssen, wie mir scheint, die Ungenauigkeiten der Darstellung in dem eingangs erwähnten Buche rückhaltslos aufgedeckt werden, damit sich nicht, von Kirchhoffs Autorität gedeckt, Irrthümer in die Gastheorie einschleichen. Denn selbst diejenigen, die wie der Herausgeber des in Rede stehenden Theiles der Kirchhoff'schen Vorlesungen die Gastheorie des auf sie aufgewandten Scharfsinnes unwerth achten, können und sollen nicht wünschen, dass, wer überhaupt über Gastheorie schreibt, es mit geringerem Scharfsinn thue.

Auf Seite 147 des 4. Bandes der Vorlesungen über mathematische Physik findet Kirchhoff für die Wahrscheinlichkeit, dass gleichzeitig die Coordinaten und Geschwindigkeitscomponenten eines von einem Zusammenstosse kommenden Molekülpaares in den durch das Integrale angegebenen Gebieten liegen, den Werth:

$$N^2 f(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 + Q) f(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2 - Q) \cdot \int d x_1 d y_1 d z_1 d \xi_1 d \eta_1 d \zeta_1 d x_2 d y_2 d z_2 d \xi_2 d \eta_2 d \zeta_2 \quad 1)$$

Da hier Q einen bestimmten Werth hat, nach welchem später differentiirt wird, so sind die Grenzen der Gebiete so eng zu ziehen, dass sie nur Molekülpaare umfassen, die vorher in ganz bestimmter Weise zusammengestossen sind. Das gleichzeitige Zusammentreffen zweier Moleküle in diesen beiden Gebieten kann daher nie durch die zufällige progressive Bewegung, bei welcher beide Moleküle von einander unabhängig sind, veranlasst werden, sondern nur durch einen vorhergehenden Zusammenstoss. Die Wahrscheinlichkeit, dass beide Moleküle gleichzeitig in diesen Gebieten liegen, darf daher nicht, wie die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens zweier von einander unabhängiger Ereignisse berechnet und gleich

$$N^2 f(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) f(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2) \cdot \int d x_1 d y_1 d z_1 d \xi_1 d \eta_1 d \zeta_1 d x_2 d y_2 d z_2 d \xi_2 d \eta_2 d \zeta_2$$

gesetzt werden, wodurch die Beweiskraft der folgenden

Deductionen hinfällig wird. Diese Wahrscheinlichkeit kann nur aus der Wahrscheinlichkeit der Zustände der beiden Moleküle vor dem Zusammenstosse und dem Verlaufe des letzteren berechnet werden, wodurch sich der Ausdruck 1) ergibt. Erst wenn man die Gültigkeit der Gleichung

$$\begin{aligned} f(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2 + Q) f(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2 - Q) = \\ = f(\xi_1^2 + \eta_1^2 + \zeta_1^2) f(\xi_2^2 + \eta_2^2 + \zeta_2^2) \end{aligned}$$

bereits voraussetzt, folgt, dass diese Wahrscheinlichkeit ebensogross ist, als ob die beiden Moleküle unabhängig von einander in die betreffenden Bezirke gelangt wären, woraus dann Maxwell in bekannter Weise schliesst, dass sein Geschwindigkeitsvertheilungsgesetz durch die Zusammenstösse nicht verändert wird. Dass nicht auch andere Geschwindigkeitsvertheilungsgesetze möglich sind, die durch die Zusammenstösse ebenfalls nicht gestört werden, kann auf diesem Wege überhaupt nicht bewiesen werden.

Bezüglich der Anwendung der auch von Kirchhoff benutzten Functionaldeterminante in der Gastheorie sowie deren Beziehung zu Liouville und Jacobis Rechnungen vergl. Wien. Sitzungsber. Bd. 58, Oct. 1868, Bd. 63, März 1871, April 1871 etc. bezüglich der Abgrenzung der Integrationsgebiete vor und nach dem Zusammenstosse, Wien. Sitzungsber. Bd. 66, Oct. 1872, Abschn. 4. Die letzte dieser Abhandlungen citirt auch Hr. Planck bei anderer Gelegenheit.

Um nicht missverstanden zu werden, will ich mich noch enger dem Texte des Kirchhoff'schen Buches anschliessen. Dasselbst werden auf Seite 145 zwei Gebiete der Variablen $\int d x_1 d y_1 d z_1 d \xi_1 d \eta_1 d \zeta_1$ und $\int d x_2 d y_2 d z_2 d \xi_2 d \eta_2 d \zeta_2$ betrachtet. Nehmen wir nun an, es soll sich gleichzeitig ein Molekül in dem einen und ein 2. in dem 2. Gebiete befinden (d. h. die Werthe der Coordinaten und Geschwindigkeitscomponenten des betreffenden Moleküls sollen innerhalb der durch das Integrale angegebenen Grenzen liegen). Dann

sind, je nach der Lage der betreffenden Gebiete 3 Fälle möglich. 1. Die beiden Moleküle eilen eben einem Zusammenstosse zu (d. h. sie stossen, nachdem sie gleichzeitig die Gebiete passirt haben, miteinander zusammen und keines stösst in der Zwischenzeit mit einem 3. zusammen). 2. Sie kommen eben von einem Zusammenstosse (d. h. sie stiessen, vor sie in die Gebiete eintraten, miteinander zusammen, wieder ohne dass eines derselben in der Zwischenzeit mit einem 3. zusammenstiess). Der 3. Fall umfasst alle anderen Möglichkeiten.

Im Kirchhoff'schen Buche wird nun auch im 2. Falle die Wahrscheinlichkeit, dass beide Moleküle gleichzeitig in beiden Gebieten liegen, gleich dem Produkte der Wahrscheinlichkeiten gesetzt, dass je eines der Moleküle im betreffenden Gebiete liegt, was nur erlaubt ist, wenn man die Richtigkeit der zu erweisenden Gleichung $f(u_1 + Q)f(u_2 - Q) = f(u_1)f(u_2)$ schon voraussetzt. Denn da im 2. Falle die Gebiete so liegen, dass soeben eine Wechselwirkung der Moleküle stattgefunden haben muss, so kann die Anwesenheit des einen Moleküles in seinem Gebiete nicht als ein von der Anwesenheit des andern Moleküls in seinem Gebiete unabhängiges Ereigniss aufgefasst werden.