4. Zur Theorie des Maxwell-Boltzmannschen Gesetzes; von G. Jäger.

In der Abhandlung „Das Maxwellsche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten der Moleküle in Gasen und Flüssigkeiten“¹⁾ habe ich einen neuen Weg gezeigt, dieses Gesetz zu finden. Es wurde dabei von einer Spezialannahme folgender

Fig. 1.

Art ausgegangen. In einem zylindrischen Gefäß (Fig. 1) denken wir uns eine ideale Ebene EE' senkrecht zur Zylinderachse von der Eigenschaft, daß jede Molekel des im Gefäß befindlichen Gases, welche die Ebene von oben nach unten passiert, einen Zuwachs a seiner kinetischen Energie erfährt. Einen Verlust an Energie von derselben Größe erleiden die Molekeln, welche von unten nach oben durch die Ebene EE' fliegen. Diese Anordnung wollen wir nun benutzen, um auf einem neuen Wege zum

Maxwellschen Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten der Molekeln zu gelangen.²⁾

Wir setzen, wie es bei allen diesbezüglichen Theorien geschieht, voraus, daß sowohl im oberen als im unteren Teil des Gefäßes das Gas „molar“ und „molekular ungeordnet“ und daß das Verteilungsgesetz von der Dichte des Gases unabhängig ist. Die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit im oberen Teil des Gefäßes sei N_0 , im unteren N_1 . Die Wahrscheinlichkeit, daß eine Molekel eine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Ebene EE' habe, welche zwischen u und $u + du$ liegt, sei $f(u) du$. Dann ist die Zahl dieser Molekeln im oberen Teil des Gefäßes pro Volumeinheit $N_0 f(u) du$, im unteren Teil

1) G. Jäger, Ann. d. Phys. 11. p. 1071. 1903.

2) Vgl. auch G. Jäger, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 112. Abt. II a. p. 309 ff. 1903.

$N_1 f(u) du$. Aus dem oberen Teil fliegen pro Sekunde durch die Flächeneinheit der Ebene EE' $N_0 u f(u) du$ Molekeln nach unten. Beim Passieren von EE' erhalten sie den Energiezuwachs α , mithin eine Vergrößerung der Komponente u in u' , so daß die Beziehung besteht

$$(1) \quad \frac{m u'^2}{2} = \frac{m u^2}{2} + \alpha.$$

Gleichzeitig fliegen aus dem unteren Teil des Gefäßes nach oben Molekeln von der Geschwindigkeitskomponente u' , deren Zahl pro Sekunde und Flächeneinheit analog durch $N_1 u' f(u') du'$ gegeben ist. Diese Molekeln gelangen mit der Geschwindigkeitskomponente u in den oberen Teil des Gefäßes.

Wir machen nun die Annahme, daß für den Gleichgewichtszustand die nach unten fliegenden Molekeln durch die nach oben fliegenden vollkommen ersetzt werden. Es muß dann

$$(2) \quad N_0 u f(u) du = N_1 u' f(u') du'$$

sein. Nach Gleichung (1) ist aber, wie man durch Differentiation leicht erhält,

$$u' du' = u du.$$

Sonach kann Gleichung (2) geschrieben werden

$$(3) \quad N_0 f(u) = N_1 f(u'),$$

welche differenziert

$$(4) \quad N_0 f'(u) du = N_1 f'(u') du'$$

ergibt. Dividieren wir die Gleichung (4) durch Gleichung (3), so erhalten wir

$$(5) \quad \frac{f'(u)}{f(u)} du = \frac{f'(u')}{f(u')} du'.$$

Setzen wir nun wieder nach Gleichung (1) $du' = (u/u') du$, so wird Gleichung (5)

$$\frac{f'(u)}{f(u)} du = \frac{f'(u')}{f(u')} \cdot \frac{u}{u'} du$$

oder

$$\frac{1}{u} \cdot \frac{f'(u)}{f(u)} = \frac{1}{u'} \cdot \frac{f'(u')}{f(u')}.$$

Diese Gleichung ist unabhängig von der Dichte des Gases, muß für jeden Wert des u , und da wir die Größe α , welche die Beziehung zwischen u und u' bestimmt, ganz willkürlich

wählen können, auch für jeden beliebigen Wert des u' gelten. Das ist aber nur möglich, wenn

$$\frac{1}{u} \cdot \frac{f'(u)}{f(u)} = C$$

ist, wobei wir unter C eine noch näher zu bestimmende Konstante verstehen. Daß aber diese letzte Gleichung unmittelbar zum Maxwell'schen Verteilungsgesetz führt, ist schon oft gezeigt worden.¹⁾

Einen Weg, wie man zur Erweiterung dieses Gesetzes gelangen kann, welche ihm Boltzmann gegeben hat, habe ich in der eingangs zitierten Abhandlung gewiesen. Dieses Gesetz, welches gleichzeitig die Abhängigkeit der Gasdichte von den äußeren Kräften darstellt, ist von uns unter der Annahme abgeleitet worden, daß in jedem Volumelement noch sehr viel Molekeln vorhanden sind. Es ist daher noch zweifelhaft, ob es auch dann Anwendung finden kann, wenn die äußeren Kräfte nur über sehr kleine Räume wirken, in welchen gleichzeitig nur sehr wenig Molekeln vorhanden sein können. Daß das Gesetz auch dann noch gilt, mag vielen selbstverständlich erscheinen. Ich muß gestehen, daß mir die unbeschränkte Gültigkeit des Gesetzes völlig klar erst durch meine eigenen Überlegungen geworden ist, welche ich deshalb im folgenden wiedergeben möchte. Es sei noch darauf hingewiesen, daß das Gesetz auf kleine Räume der eben erwähnten Art Anwendung findet, wo es sich um die Zahl der Molekeln innerhalb der Wirkungssphäre einer bestimmten Molekel handelt, wie z. B. bei der Theorie der Zustandsgleichung, inneren Reibung, Dissoziation etc.

Wir wollen mit folgender Überlegung beginnen. Durch das zylindrische Gefäß $ABCD$ (Fig. 2) denken wir uns zwei ideale parallele Ebenen EE' und FF' gelegt. Das Gefäß sei mit einem einfachen Gas gefüllt.

Betrachten wir ein bestimmtes Volumen unseres Gases, so können wir daraus immer die Zahl N der Moleküle in der Volumeinheit finden, falls wir die Zahl der Molekeln in diesem Volumen durch das Volumen selbst dividieren. Ist unser Gefäß vollkommen geschlossen und wirken auf das Gas keine

1) G. Jäger, Winkelmanns Handb. d. Physik II. 2. p. 522. 1896.

äußeren Kräfte, so erhalten wir für die Zahl N immer dieselbe Größe, indem die etwa vorkommenden Abweichungen im Vergleich zu N so klein sind, daß sie vernachlässigt werden können, falls wir zur Berechnung Volumina benutzen, welche eine sehr große Zahl von Molekeln enthalten. Gehen wir jedoch auf entsprechend kleine Räume über, so können die Werte für N sehr verschieden ausfallen. Es liegen auch bereits von verschiedenen Forschern ¹⁾ Versuche vor, die Dichtenverteilung in einem Gase zu berechnen. Nichtsdestoweniger können wir aber auch aus beliebig kleinen Räumen den richtigen Wert für die Zahl N erhalten, wenn wir den Mittelwert der in dem bewußten Raume befindlichen Molekeln über eine genügend lange Zeit bilden. Dabei nehmen wir eine Molekel als in einem bestimmten Raum vorhanden an, wenn deren Schwerpunkt sich daselbst befindet. Unsere Behauptung geht also darauf hinaus, daß, wenn ν die jeweilige Zahl der Molekeln während einer unendlich kleinen Zeit dt in dem beliebig kleinen Volumen ω ist, dann

Fig. 2.

$$N = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} \frac{\nu}{\omega} dt$$

sein muß, vorausgesetzt, daß das Zeitintervall $t_2 - t_1$ genügend groß ist.

Wir können uns dies etwa folgendermaßen klar machen. Die beiden Ebenen EE' und FF' seien einander beliebig nahe; ihre Entfernung sei δ . Die Zahl der Molekeln zwischen den Ebenen wird sich beständig ändern. In der Volumeinheit des Gefäßes seien ν Molekeln mit einer Geschwindigkeitskomponente ξ senkrecht gegen EE' , d. h. parallel zur x -Achse vorhanden, die wir gleichzeitig als die Zylinderachse ansehen wollen. Von diesen Molekeln werden $\nu \xi$ in der Sekunde die Flächeneinheit der Ebene EE' passieren. Die Strecke δ

1) Vgl. z. B. M. v. Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift p. 626 ff. 1904.

zwischen den beiden Ebenen werden sie in der Zeit δ/ξ zurücklegen. Die mittlere Zahl der Molekeln in dem Raume δ , d. h. in einem Zylinder von der Höhe δ und der Grundfläche Eins, ist daher

$$\nu \xi \cdot \frac{\delta}{\xi} = \nu \delta,$$

wobei wir als Zeitintervall die Zeiteinheit benutzt haben, was erlaubt ist, weil wir als solche jede beliebige Zeitgröße wählen können. Dehnen wir diese Überlegung auf alle möglichen Geschwindigkeitskomponenten ξ aus, so ergibt sich als mittlere Zahl der Molekeln im Volumen δ

$$\sum \nu \delta = \delta \sum \nu = \delta N,$$

wobei N jetzt die Zahl sämtlicher Molekeln in der Volumeinheit ist. Die Summierung ist dabei über alle positiven und negativen ξ auszudehnen, d. h. wir ziehen gleichzeitig die Molekeln, welche von oben nach unten, und jene, welche von unten nach oben fliegen, in Betracht.

Dividieren wir jetzt die Zahl der Molekeln im Raume δ durch den Raum selbst, so erhalten wir N als die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit. Damit bestätigt sich unsere Behauptung, daß es gleichgültig ist, welchen Raum wir zur Bestimmung der Anzahl der Molekeln in der Volumeinheit oder, was dasselbe heißt, zur Bestimmung der Dichte des Gases benutzen.

Es ist das eine natürlich selbstverständliche Sache, die sich als unmittelbare Folge aus der Annahme ergibt, daß wir es mit einem Gas zu tun haben, welches sowohl „molar“ als „molekular ungeordnet“ ist. Wir haben jedoch die Auseinandersetzung deshalb so umständlich durchgeführt, weil sie uns im folgenden dienlich sein wird. Unsere bisherige Betrachtung hat auch nur unter der Voraussetzung Gültigkeit, daß der Durchmesser der Wirkungssphären der Molekeln, gleichgültig, ob wir diese als vollkommen elastische Kugeln oder als Kraftzentren ansehen, klein ist gegenüber den mittleren Abständen der Molekeln, daß wir es also mit einem genügend verdünnten Gas zu tun haben.

Wir geben nun den Ebenen EE' und FF' bestimmte physikalische Eigenschaften. Die Ebene EE' soll auf jede

Molekel, welche sie durchsetzt, eine Kraft parallel zur x -Achse, also senkrecht nach unten ausüben, so daß beim Passieren dieser Ebene von oben nach unten jede Molekel einen Energiezuwachs a erfährt, von unten nach oben jedoch verliert. Für die Ebene FF' gelte dasselbe in entgegengesetzter Richtung.

Wir nehmen δ so klein an, daß wir jene Fälle, daß eine Molekel zwischen den beiden Ebenen einen Zusammenstoß mit einer anderen erfährt, außer Betracht lassen können. Jede Molekel, welche demnach von oben EE' passiert, geht ungestört durch FF' weiter und umgekehrt.

Wir fragen nun: Wie groß ist jetzt die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit zwischen den beiden Ebenen, wenn sie im übrigen Gefäß N ist? Wir wollen wieder in der obigen Weise vorgehen. $\nu \xi$ Molekeln passieren in der Sekunde die Flächeneinheit der Ebene EE' , ändern aber beim Passieren ihre Komponente ξ in ξ' , und zwar ist nach unserer Annahme $\xi' > \xi$, da jede Molekel den Energiezuwachs a erfährt. Die Zeit, welche eine solche Molekel zwischen den Ebenen zubringt, ist δ/ξ ; die mittlere Zahl dieser herausgehobenen Molekeln im Raum δ ist somit

$$\nu \xi \cdot \frac{\delta}{\xi} = \nu \delta \frac{\xi}{\xi'},$$

die Gesamtzahl hingegen

$$\sum \nu \delta \frac{\xi}{\xi'} = \delta \sum \frac{\nu \xi}{\xi'} = \delta N \left(\overline{\frac{\xi}{\xi'}} \right),$$

wobei wir unter $\overline{(\xi/\xi')}$ den Mittelwert sämtlicher ξ/ξ' verstehen.

Nun ist aber nach unserer Voraussetzung jedes einzelne ξ/ξ' kleiner als Eins, folglich auch

$$\left(\overline{\frac{\xi}{\xi'}} \right) < 1 \quad \text{und} \quad \delta N \left(\overline{\frac{\xi}{\xi'}} \right) < \delta N$$

oder

$$N \left(\overline{\frac{\xi}{\xi'}} \right) < N.$$

Das heißt zwischen unseren Ebenen ist die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit kleiner, und zwar beständig kleiner als im übrigen Gefäß.

In meiner Abhandlung: „Das Maxwell'sche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten der Moleküle in Gasen und

Flüssigkeiten¹⁾ habe ich nun gezeigt, daß im unteren Teil des Gefäßes (Fig. 1) die Dichte des Gases größer sein muß als im oberen. Allerdings wurde dabei vorausgesetzt, daß die Räume so groß seien, daß auch in jedem Volumelement noch sehr viele Molekeln vorhanden sind. Es hat somit den Anschein, als wäre die Möglichkeit vorhanden, daß für sehr kleine Räume bezüglich der Gasdichte andere Gesetze gelten als für genügend große, oder es hätten die hydrostatischen Grundgleichungen für sehr kleine Räume keine Gültigkeit mehr.

Es sei schon jetzt erwähnt, daß dem nicht so ist, sondern daß unser Resultat einen ganz bestimmt definierten Gaszustand voraussetzt, der tatsächlich nicht vorhanden ist. Diese Definition besteht in dem Verlangen, daß zwischen den Ebenen EE' und FF' nie eine Molekel einen Zusammenstoß erfahre, was in Wirklichkeit nicht vorkommt.

Wie leicht man aber geneigt sein kann, die obige Überlegung für bindend anzusehen, geht aus einem anderen Beispiel hervor, welches tatsächlich von anderer Seite angegeben wurde, und etwa in folgendem besteht. Es sollte gezeigt werden, daß sich eine Gastheorie in gleicher Weise wie die bestehende entwickeln lasse, wenn man den Molekeln lediglich Anziehungskräfte beilegt. Sieht man z. B. die Molekeln als Kugeln an, welche beim Zusammentreffen wie Billardbälle wieder auseinander fliegen, so würde man denselben Effekt erzielen, wenn beim Durchschneiden der Wirkungssphären zwei Molekeln sich mit sehr großer Kraft anziehen würden. Sie würden dann einfach durcheinander hindurchfliegen und sich nach der Trennung gerade so bewegen, als hätten wir es mit einem Zusammenstoß vollkommen elastischer Kugeln zu tun gehabt. Ja auch eine Bewegung, wie sie aus der Maxwellschen Annahme, die Molekeln stoßen sich mit Kräften ab, welche verkehrt proportional sind der fünften Potenz ihrer Entfernung, läßt sich durch Anziehungskräfte derselben Art darstellen. Es ist dabei nur die Voraussetzung notwendig, daß jene Fälle, bei welchen sich gleichzeitig mehr als zwei Wirkungssphären durchschneiden, außer Betracht gelassen werden.

1) G. Jäger, Ann. d. Phys. 11. p. 1071 ff. 1903.

Hätten wir in Wirklichkeit zwei im übrigen ganz gleiche Gase, nur mit dem Unterschied, daß die Abstoßungskräfte zwischen den Molekeln beim einen, durch analoge Anziehungskräfte beim andern ersetzt wären, so würden sich *tatsächlich* diese beiden Gase *sehr verschieden* verhalten. Daß man nach den obigen Annahmen das *gleiche* Verhalten beider Gase folgerte, rührt davon her, daß man im zweiten Fall ein Gas annahm, welches „molekular geordnet“ ist; denn die Forderung, gleichzeitig sollen sich nie mehr als zwei Wirkungssphären durchschneiden, läuft auf eine bestimmte „molekulare Ordnung“ hinaus, die bei einem wirklichen Gas nie vorkommt. *Vielmehr gilt für alle Fälle jenes bedeutende, von L. Boltzmann gefundene Theorem, welches die Beziehung zwischen Gasdichte und äußeren Kräften feststellt.*

Wir stellten dieses Gesetz in der bereits zitierten Abhandlung folgendermaßen dar. Für die Zahl dN der Molekeln in der Volumeinheit, welche eine Geschwindigkeitskomponente zwischen u und $u + du$ besitzen, erhielten wir den Ausdruck:

$$dN = \frac{N_0}{\alpha \sqrt{\pi}} e^{-\frac{1}{\alpha^2} (u^2 + 2\chi)} du.$$

Hier haben die einzelnen Buchstaben folgende Bedeutung. α ist die wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Molekeln, χ das Potential der äußeren Kräfte und N_0 die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit an jenen Stellen des Gases, wo $\chi = 0$ wird.

Wir haben die angeführte Formel unter der Annahme abgeleitet, daß jedes in Betracht kommende Volumelement eine sehr große Anzahl von Molekeln enthält. Wir wollen nun zeigen, daß die Formel in gleicher Weise gültig ist, wenn wir die gestellte Annahme fallen lassen; doch werde vorerst folgende Untersuchung gemacht. Wir kehren wieder zu unserem Gefäß Fig. 1 zurück. Die Zahl der Molekeln im oberen Teil, welche eine Geschwindigkeitskomponente zwischen u und $u + du$ senkrecht zur Ebene EE' besitzen, ist pro Volumeinheit nach dem Maxwellschen Gesetz

$$\frac{N_0}{\alpha \sqrt{\pi}} e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du.$$

Die Zahl, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit von diesen Molekeln nach unten wandert, ist somit

$$(I) \quad \frac{N_0}{\alpha \sqrt{\pi}} u e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du.$$

Jede dieser Molekeln gewinnt, wie schon erwähnt, beim Passieren der Ebene EE' den Energiezuwachs α und tritt mit vergrößerter Geschwindigkeitskomponente u' in den unteren Teil des Gefäßes ein.

Zur Erhaltung des Gleichgewichtszustandes müssen ebensoviel Molekeln von der Geschwindigkeitskomponente u' nach oben die Flächeneinheit der Ebene EE' passieren. Deren Zahl ist gemäß dem früheren

$$\frac{N_1}{\alpha \sqrt{\pi}} u' e^{-\frac{u'^2}{\alpha^2}} du'.$$

Da nun

$$u' du' = u du$$

ist, so erhalten wir durch Einführung der Variablen u für den letzten Ausdruck

$$(II) \quad \frac{N_1}{\alpha \sqrt{\pi}} u e^{-\frac{1}{\alpha^2} \left(u^2 + \frac{2\alpha}{m} \right)} du = \frac{N_1}{\alpha \sqrt{\pi}} e^{-\frac{2\alpha}{m\alpha^2}} u e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du.$$

Da die Ausdrücke (I) und (II) einander gleich sein müssen, so ergibt sich ohne weiteres

$$N_1 = N_0 e^{\frac{2\alpha}{m\alpha^2}},$$

eine Beziehung, die wir ebenfalls schon in der mehrmals erwähnten Abhandlung benutzt haben. Während somit die $\frac{N_1}{\alpha \sqrt{\pi}} u' e^{-\frac{u'^2}{\alpha^2}} du'$ Molekeln, welche nach oben fliegen, vollständig Ersatz durch die aus dem oberen Teil des Gefäßes nach unten fliegenden Molekeln finden, solange $u' > \sqrt{\frac{2\alpha}{m}}$ ist, wird die Stetigkeit in der Verteilung der Geschwindigkeiten dadurch erzielt, daß alle Molekeln, für welche $u' < \sqrt{\frac{2\alpha}{m}}$ ist, an der Ebene EE' reflektiert werden.

Wir kehren wieder zur Fig. 2 zurück, wollen jetzt aber annehmen, daß die Kräfte, welche auf die Molekeln beim

Passieren der Ebenen EE' und FF' wirken, untereinander und mit der x -Achse gleichgerichtet sind. Hat daher eine Molekel eine Geschwindigkeitskomponente in der Richtung der x -Achse, so erlangt sie beim Passieren der Ebene EE' den Energiezuwachs a_1 ; fliegt sie in derselben Richtung durch die Ebene FF' , so wächst ihre Energie um a_2 . Nach den Entwicklungen der bereits genannten Abhandlung, sowie nach der eben gemachten Ableitung ist direkt klar, daß, wenn wir die Zahl der Molekeln in der Volumeinheit des oberen Teiles des Gefäßes mit N_0 bezeichnen, die entsprechende Zahl im unteren Teil

$$N_2 = N_0 e^{\frac{2(a_1 + a_2)}{m a^2}}$$

ist. Es ist ferner bekannt, daß in beiden Teilen des Gefäßes das Maxwellsche Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten gültig ist.

Fliegt nun eine Molekel mit der Geschwindigkeitskomponente u'' von unten durch die Ebene FF' , so erfährt sie eine Verminderung der Geschwindigkeit, und sie geht mit der Komponente u' zwischen FF' und EE' weiter nach oben. Beim Passieren der Ebene EE' tritt eine neue Verminderung ein, so daß sie mit der Komponente u in den oberen Teil des Gefäßes gelangt. Dabei bestehen die Beziehungen

$$\frac{m u''^2}{2} = \frac{m u'^2}{2} + a_2,$$

$$\frac{m u'^2}{2} = \frac{m u^2}{2} + a_1.$$

Zur Erhaltung des Beharrungszustandes muß nun jede Molekel, welche die Ebene EE' nach oben passiert, durch eine gleichwertige, von oben kommende ersetzt werden. Die Zahl der Molekeln, welche den unteren Teil des Gefäßes mit der Geschwindigkeit u'' verlassen und in den oberen Teil eintreten, ist pro Zeit- und Flächeneinheit wiederum

$$\begin{aligned} \frac{N_2}{\alpha \sqrt{\pi}} u'' e^{-\frac{u''^2}{\alpha^2}} du'' &= \frac{N_2}{\alpha \sqrt{\pi}} u' e^{-\frac{1}{\alpha^2} \left(u'^2 + \frac{2a_2}{m} \right)} du' \\ &= \frac{N_2}{\alpha \sqrt{\pi}} u e^{-\frac{1}{\alpha^2} \left(u^2 + \frac{2a_1}{m} + \frac{2a_2}{m} \right)} du = \frac{N_2 e^{-2 \left(\frac{a_1 + a_2}{m u^2} \right)}}{\alpha \sqrt{\pi}} u e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du \\ &= \frac{N_0}{\alpha \sqrt{\pi}} u e^{-\frac{u^2}{\alpha^2}} du. \end{aligned}$$

Der letzte Ausdruck in dieser Gleichung entspricht aber vollkommen der Zahl der Molekeln, welche eine Geschwindigkeitskomponente zwischen u und $u + du$ senkrecht nach unten haben und pro Flächen- und Zeiteinheit aus dem oberen Teil des Gefäßes nach unten durch die Ebene EE' fliegen. Unterhalb EE' verwandelt sich die Komponente u jedoch in u' , welches größer ist als u . Diese Geschwindigkeit u' wird beibehalten bis zum Auftreffen auf FF' . Wiederum ist Stetigkeit in der Verteilung der Geschwindigkeiten aller von EE' nach FF' gehenden Molekeln vorhanden, da alle u' , welche kleiner als $\sqrt{\frac{2a_1}{m}}$ sind, ihre Ergänzung in den an EE' reflektierten Molekeln finden. Es tritt also durch FF' pro Flächen- und Zeiteinheit in den Raum zwischen EE' und FF' die Zahl

$$N_2 e^{-\frac{\frac{2}{m} a_1}{\alpha^2}} u' e^{-\frac{u'^2}{\alpha^2}} du'$$

ein, welche eine Geschwindigkeit zwischen u' und $u' + du'$ besitzen. Da diese Molekeln entweder direkt an EE' reflektiert werden oder, wenn dies nicht geschieht, die von oben neu eintretenden Molekeln denselben Effekt haben, als würden einfach sämtliche von unten kommenden Molekeln an EE' reflektiert, so ist die Zeit, welche die Molekeln in dem Raum zwischen den Ebenen EE' und FF' , deren Abstand wiederum δ sein soll, verweilen, $2\delta/u'$. Multiplizieren wir diese Zeit mit der Anzahl der in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit von unten eintretenden Molekeln, so erhalten wir die Zahl der Molekeln, welche im Mittel im Raum δ vorhanden sind und eine Geschwindigkeit zwischen u' und $u' + du'$ besitzen. Diese ist demnach

$$N_2 e^{-\frac{\frac{2}{m} a_1}{\alpha^2}} e^{-\frac{u'^2}{\alpha^2}} du' \delta.$$

Dividieren wir durch δ , so erhalten wir die Zahl derartiger Molekeln in der Volumeinheit. Diese ist also

$$N_2 e^{-\frac{\frac{2}{m} a_1}{\alpha^2}} e^{-\frac{u'^2}{\alpha^2}} du'.$$

Wir haben also wieder eine Anordnung nach dem Maxwell'schen Verteilungsgesetz vor uns, wobei die Gesamtzahl der in der Volumeinheit enthaltenen Molekeln

$$N_1 = N_2 e^{-\frac{2 u_0}{m a^2}}$$

ist. Das ist aber jene Zahl, welche vom Maxwell-Boltzmannschen Gesetz verlangt wird.

Unsere Betrachtung verlangt aber noch eine Ergänzung. Wir erhielten nur deshalb in dem Raum zwischen EE' und FF' die Maxwell-Boltzmannsche Verteilung, weil die Kräfte, welche in den Ebenen auf die Gasmolekeln wirken, gleichgerichtet sind, so daß von oben nach unten die Dichte des Gases wächst. In dem eingangs betrachteten Falle war die Annahme so, daß die Kräfte in den Ebenen EE' und FF' gegen das Innere des von diesem begrenzten Raumes wirken, und wir konnten dann scheinbar auch einen möglichen Beharrungszustand ableiten, der *nicht* dem Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetz folgte. Soll die zuletzt gemachte Überlegung einspruchsfrei sein, so müssen noch die Zusammenstöße in Betracht gezogen werden, welche die Molekeln zwischen EE' und FF' machen.

Erführt eine Molekel in dem genannten Raum einen Zusammenstoß, so wird die Regel die sein, daß die stoßende Molekel außerhalb dieses Raumes liegt. Machen wir δ unendlich klein, so wird die Wahrscheinlichkeit, daß beide Molekeln beim Zusammenstoß im Raume δ liegen, unendlich klein höherer Ordnung sein, so daß wir sagen können: Die Zusammenstöße finden so statt, daß die stoßende Molekel außerhalb des in Betracht gezogenen Raumes liegt. Die gestoßenen Molekeln werden ebenfalls wieder Geschwindigkeiten besitzen, welche das Maxwell'sche Verteilungsgesetz befolgen, da ja die stoßenden Molekeln im oberen und unteren Teil des Gefäßes nach diesem Gesetz verteilt sind. Betrachten wir daher die gestoßenen Molekeln allein, so werden sie sich nach oben und unten genau den Zahlen N_0 und N_2 proportional verteilen. Nach oben werden nur jene wandern können, deren Geschwindigkeitskomponente $u' > \sqrt{\frac{2 a_1}{m}}$ ist, während nach unten alle Molekeln, auch die an EE' reflektierten, austreten

können. Da nun die Zahl der Zusammenstöße proportional der Anzahl der eintretenden Molekeln ist, so hält sich die Zahl der eintretenden Molekeln, welche einen Stoß erfahren, mit der Zahl der austretenden sowohl nach oben als nach unten im Gleichgewicht. Es wird dadurch an der Verteilung gar nichts geändert.

Die Untersuchung, welche wir für den Fall gemacht haben, daß die Kräfte in den Ebenen EE' und FF' gleichgerichtet sind, lassen sich ohne weiteres auf den Fall übertragen, daß sie entgegengesetzt, aber nach außen gerichtet sind d. h. also: In der Ebene EE' wirkt auf die Molekeln eine Kraft senkrecht nach oben, in der Ebene FF' senkrecht nach unten. Es ist dann im oberen und unteren Teil des Gefäßes die Dichte des Gases größer als im Zwischenraume $EE' FF'$.

Einer besonderen Überlegung bedarf nur noch der Fall, daß in der Ebene EE' eine Kraft senkrecht nach unten auf die Molekeln wirkt, in der Ebene FF' senkrecht nach oben. Die Arbeit, welche die Kräfte leisten, wenn eine Molekel in der Richtung der Kraft die Ebene EE' bez. FF' passiert, sei wie früher mit a_1 bez. a_2 bezeichnet. Es folgt dann, wie bereits gezeigt wurde, daß

$$N_2 = N_0 e^{\frac{2(a_1 + a_2)}{m\alpha^2}}$$

und daß wieder im oberen und unteren Teil des Gefäßes der Maxwellsche Verteilungszustand realisiert ist. Daraus ergibt sich weiter, daß zwischen den Ebenen EE' und FF' die Stöße, welche die Molekeln erleiden, derart erfolgen, daß die gestoßenen Molekeln ebenfalls das Maxwellsche Verteilungsgesetz befolgen.

Wir nehmen nun $a_1 > a_2$ an, was die Allgemeinheit unserer Betrachtungen nicht beeinträchtigt. Es ist dann die Dichte im unteren Teil des Gefäßes größer als im oberen. Alle Molekeln, welche von oben kommen, passieren die Ebene EE' und FF' , alle, welche von unten kommen, können zwar FF' , nicht alle jedoch EE' passieren, doch ergänzen sich die von oben kommenden Molekeln mit den an EE' reflektierten so, daß sie innerhalb des Raumes $EE' FF'$ dieselbe Strömung nach unten darstellen, wie die von unten durch FF' kommenden Molekeln sie nach oben bilden. Durch die Zusammen-

stöße innerhalb $EE' FF'$ werden jetzt aber auch Geschwindigkeitskomponenten u' erzeugt, welche kleiner sind als $\sqrt{\frac{2a_2}{m}}$. Derartige Molekeln können den Zwischenraum überhaupt nicht mehr verlassen, bis sie durch einen Zusammenstoß wieder eine größere Geschwindigkeitskomponente erlangen. Dies hat eine Ansammlung von Molekeln zur Folge, welche sowohl von EE' als FF' zurückgeworfen werden, also zwischen EE' und FF' hin- und herfliegen. Diese Molekeln müssen sich mit jenen, welche aus dem oberen und unteren Teil des Gefäßes in den Zwischenraum eintreten, so ergänzen, daß sie als Ganzes das Maxwell'sche Verteilungsgesetz befolgen; denn nur unter dieser Bedingung erfährt der Verteilungszustand durch die Zusammenstöße keine Veränderung. Nur unter dieser Bedingung haben wir es mit einem Beharrungszustand zu tun. Dadurch, daß die Molekeln von zu kleiner Geschwindigkeitskomponente u' in FF' reflektiert werden, erreichen wir für das oberhalb FF' liegende Gas dasselbe, als wenn wir uns den Gaszustand zwischen EE' und FF' nach unten beliebig weit ausgedehnt denken. Können wir aber das, dann gilt für unseren kleinen Zwischenraum genau dasselbe, wie für beliebig große Räume. Wir haben in unserem kleinen Zwischenraum genau dieselbe Verteilung der Molekeln, als wäre er ein beliebig großer. Wir können mit einem Wort alle jene Überlegungen anwenden, welche wir unter der Annahme gemacht haben, daß in jedem Volumelement noch sehr viele Molekeln enthalten sind. *Es gilt demnach für alle Fälle auch in dem sehr kleinen Raume $EE' FF'$ das Maxwell-Boltzmannsche Gesetz.*

Genau dieselbe Überlegung, welche wir für einen sehr kleinen Zwischenraum gemacht haben, können wir für beliebig viele machen. Es wird die Untersuchung und das Resultat kein anderes, wenn wir uns anstatt zwei, beliebig viele sehr nahe aneinander liegende parallele Ebenen in unserem Gefäß denken und jede in der entsprechenden Weise mit Kräften ausstatten.

Nun denken wir uns ein beliebiges Kraftfeld, welches mit einem Gas erfüllt ist. Dieses Kraftfeld sei derart, daß für alle vorkommenden Kräfte ein Potential existiert. Das ganze Feld erfüllen wir mit unendlich viel unendlich nahe aneinander-

liegenden Äquipotentialflächen. Auf einer beliebigen Potentialfläche begrenzen wir ein so kleines Stück, daß wir es als eben betrachten können. Auf der ganzen Peripherie dieses Stückes errichten wir Lote und schneiden so ein korrespondierendes Stück aus der benachbarten Potentialfläche heraus. Auf den Raum, den wir so erhalten, können wir direkt unsere früheren Betrachtungen anwenden; denn er unterscheidet sich in nichts von den gemachten Annahmen. Da sich dies aber an jeder Stelle unseres Gases durchführen läßt, so ist bewiesen, daß *wie immer die Kräfte verteilt sein mögen, in allen Fällen für den Beharrungszustand das Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsgesetz gültig ist.*

(Eingegangen 18. November 1904.)