©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Einige allgemeine Sätze über Wärmegleichgewicht.

Von **Ludwig Boltzmann** in Graz.

(Mit 1 Holzschnitte.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. April 1871.)

1. Zusammenhang zwischen den Sätzen über das Verhalten mehratomiger Gasmoleküle mit Jacobi's Princip des letzten Multiplicators.

Der erste Satz, welchen ich in einer früheren Abhandlung „über das Wärmegleichgewicht mehratomiger Gasmoleküle" gefunden habe, steht im innigsten Zusammenhange mit einem Theoreme, dem man auf den ersten Blick wohl nichts weniger als Verwandtschaft mit der Gastheorie zuschreiben würde, nämlich mit dem Jacobi'schen Principe vom letzten Multiplicator.

Um diesen Zusammenhang aufzudecken, wollen wir, die specielle Form der in der Wärmetheorie vorkommenden Gleichungen verlassend, die dortigen Entwicklungen noch erheblich verallgemeinern. Man habe eine sehr grosse Anzahl von Systemen materieller Punkte (ähnlich wie ein Gas aus sehr vielen Molekülen besteht, deren jedes wieder bereits ein System materieller Punkte ist). Der Zustand irgend eines dieser Punktesysteme zu irgend einer Zeit t sei durch n Variable $s_1, s_2, \ldots s_n$ bestimmt, zwischen denen folgende Differentialgleichungen bestehen mögen:

$$\frac{ds_1}{dt} = S_1, \frac{ds_2}{dt} = S_2 \ldots \frac{ds_n}{dt} = S_n \tag{1}$$

$S_1, S_2 \ldots S_n$ sind Functionen der $s_1, s_2 \ldots s_n$ und vielleicht auch noch von t. Durch diese Differentialgleichungen und die Anfangswerthe der n Variabeln $s_1, s_2 \ldots s_n$ sind die Werthe dieser Grössen zu jeder beliebigen Zeit bestimmt. Um zu dem Principe des letzten Multiplicators zu gelangen, können wir ganz dieselben Schlüsse anwenden, die ich in der bereits citirten Abhandlung machte; nur müssen wir annehmen, dass zwischen den mate-

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

riellen Punkten verschiedener Punktesysteme niemals Wechselwirkung stattfinde. Was man also in der Gastheorie die Zusammenstösse der Moleküle nennt, soll bei unserer gegenwärtigen Untersuchung ausgeschlossen sein.

Die Zahl der den Zustand bestimmenden Variabeln s, so wie die Differentialgleichungen (1) sollen für alle Punktesysteme gleich sein (die S sollen für alle Punktesysteme dieselben Functionen von t, s_1, $s_2 \ldots s_n$ sein.) Die Anfangswerthe der Variabeln s und folglich die Zustände zu einer beliebigen Zeit t dagegen sollen für die verschiedenen Punktesysteme verschieden sein; und zwar sei die Zahl derjenigen Punktesysteme, für welche zur Zeit t

$$\begin{aligned} &s_1 \text{ zwischen } s_1 \text{ und } s_1 + ds_1 \\ &s_2 \text{ zwischen } s_2 \text{ und } s_2 + ds_2 \\ &\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad (A) \\ &s_n \text{ zwischen } s_n \text{ und } s_n + ds_n \end{aligned}$$

liegt,

$$dN = f(t, s_1, s_2 \ldots s_n) ds_1\, ds_2 \ldots ds_n. \tag{2}$$

Wenn für eines der Punktesysteme die Werthe der Variabeln s_1, $s_2 \ldots s_n$ (also der Zustand) zur Zeit t gegeben sind, so können daraus die Werthe dieser Variabeln zur Zeit $t' = t + \delta t$ aus den Differentialgleichungen (1) bestimmt werden. Wir wollen annehmen die Werthe der Variabeln sollen, wenn sie zur Zeit t zwischen den Grenzen (A) lagen, jedesmal zur Zeit t' zwischen den Grenzen

$$s_1' \text{ und } s_1' + ds_1',\ s_2' \text{ und } s_2' + ds_2' \ldots s_n' \text{ und } s_n' + ds_n' \tag{B}$$

liegen. Die Anzahl der Punktesysteme, deren Zustände zur Zeit t' zwischen den Grenzen (B) liegen, sei

$$dN' = f(t', s_1', s_2' \ldots s_n') ds_1'\, ds_2' \ldots ds_n'.$$

Wir wissen, dass genau dieselben Punktesysteme, deren Zustände zur Zeit t zwischen den Grenzen (A) lagen, zur Zeit t' so beschaffen sind, dass ihre Zustände zwischen den Grenzen (B) liegen. Es muss also $dN = dN'$, folglich

$$f(t, s_1, s_2 \ldots s_n) ds_1 ds_2 \ldots ds_n = f(t', s'_1, s'_2 \ldots s'_n) ds'_1 ds'_2 \ldots ds'_n \quad (3)$$

sein. $s'_1, s'_2 \ldots s'_n$ sind in Folge der Bewegungsgleichungen (1) Functionen von δt und $s_1, s_2 \ldots s_n$. Es ist daher

$$ds'_1 ds'_2 \ldots ds'_n = ds_1 ds_2 \ldots ds_n \sum \pm \frac{\partial s'_1}{s_1} \frac{\partial s'_2}{\partial s_2} \cdot \quad \frac{\partial s'_n}{\partial s_n}.$$

Bei Bildung der partiellen Ableitungen in der Functionaldeterminante sind $\delta t, s_1, s_2 \ldots s_n$ als die independenten Variabeln, ersteres also, weil nach ihm gar nicht differentiirt wird, als constant zu betrachten. Sei δt unendlich klein, so ist in Folge der Differentialgleichungen (1)

$$s'_1 = s_1 + S_1 \delta t, \; s'_2 = s_2 + S_2 \delta t \ldots;$$

daher

$$\frac{\partial s'_1}{\partial s_1} = 1 + \delta t \frac{\partial S_1}{\partial s_1}, \; \frac{\partial s'_1}{\partial s_2} = \delta t \frac{\partial S_1}{\partial s_2} \qquad \frac{\partial s'_2}{\partial s_1} = \delta t \frac{\partial S_2}{\partial s_1}, \; \frac{\partial s'_2}{\partial s_2} = \\ = 1 + \delta t \frac{\partial S_2}{\partial s_2}$$

Man erhält folglich:

$$\sum \pm \frac{\partial s'_1}{\partial s_1} \frac{\partial s'_2}{\partial s_2} \quad \frac{\partial s'_n}{\partial s_n} = 1 + \delta t \left(\frac{\partial S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial S_2}{\partial s_2} + \quad \frac{\partial S_n}{\partial s_n} \right)$$

und die Gleichung (3) reducirt sich auf

$$f(t, s_1, s_2 \ldots s_n) = f(t', s'_1, s'_2 \ldots s'_n) \left[1 + \delta \left(\frac{\partial S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial S_2}{\partial s_2} + \right. \right. \\ \left. \left. + \quad \frac{\partial S_n}{\partial s_n} \right) \right]. \quad (4)$$

Es wurden hier überall die Glieder von der Ordnung δt^2 und von höherer Ordnung weggelassen. Da ihre Anzahl und Coëfficienten nicht unendlich sein können und die Glieder von der Ordnung δt, wie wir sehen werden, nur endliche liefern, so überzeugt man sich leicht, dass dies in der That gestattet ist.

Mittelst der Gleichung (4) kann der zur Zeit t' gehörige Werth von f als Function von $s_1, s_2 \ldots s_n$ bestimmt werden, wenn der zur Zeit t gehörende Werth von f als Function von $s_1, s_2 \ldots s_n$ gegeben ist. Betrachten wir zuerst den speciellen Fall, dass

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$\frac{\partial S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial S_2}{\partial s_2} + \quad . \frac{\partial S_n}{\partial s_n} = o$$

ist. Dann reducirt sich die Gleichung (4) auf

$$f(t, s_1, s_2 \ldots s_n) = f(t', s'_1, s'_2 . \quad . s'_n).$$

Bezeichnen wir die Werthe der s zur Zeit $t'' = t + 2\delta t$ mit $s''_1, s''_2 \ldots$, die zur Zeit $t''' = t + 3\delta t$ mit $s'''_1, s'''_2 \ldots$, so erhalten wir in derselben Weise:

$$f(s''_1, s''_2 \quad ..) = f(s'_1, s'_2 . \quad) = f(s_1, s_2 .. \ )$$
$$f(s'''_1, s'''_2 \quad) = f(s_1, s_2 .. \ ) \text{ u. s. f.}$$

Es ist also die Function f überhaupt constant, was so zu verstehen ist: Wenn man in $f(t_1 \ s_1, s_2 \ldots s_n)$ statt t irgend einen anderen Werth τ und gleichzeitig statt $s_1, s_2 \ldots s_n$ die Werthe substituirt, welche diese Grössen zur Zeit τ annehmen, wenn sie zur Zeit t die Werthe $s_1, s_2 . \quad . s_n$ hatten, so ändert die Function f ihren Werth nicht. Sind also

$$\varphi_1(t, s_1, s_2 . \quad .) = a_1, \ \varphi_2(t, s_1, s_2 \ldots) = a_2 \qquad \varphi_n(t, s_1, s_2 . \quad .) = a_n$$

die Integrale der Differentialgleichungen (1), so muss f eine Function der φ sein, weil diese und nur diese mit wechselnder Zeit constant bleiben. Wir erhalten daher gemäss der Gleichung (2)

$$dN = f(\varphi_1, \varphi_2 \ldots \varphi_n) \quad ds_1 \ ds_2 \ldots ds_n. \tag{5}$$

Wir wollen hier statt der Differentiale der s die Differentiale der φ einführen, so erhalten wir:

$$dN = \frac{f(\varphi_1, \varphi_2 . \quad . \varphi_n)}{\sum \pm \frac{\partial \varphi_1}{\partial s_1} \frac{\partial \varphi_1}{\partial s_2} \qquad \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}} \ d\varphi_1 \ d\varphi_2 . \quad . d\varphi_n. \tag{6}$$

Es ist dies die Zahl der Punktesysteme, für welche zur Zeit t

$$\left.\begin{array}{l} \varphi_1(t, s_1, s_2 . \quad .) \text{ zwischen } \varphi_1 \text{ und } \varphi_1 + d\varphi_1 \\ \varphi_2(t, s_1, s_2 \ldots) \text{ zwischen } \varphi_2 \text{ und } \varphi_2 + d\varphi_2 \\ \\ \varphi_n(t, s_1, s_2 \ldots) \text{ zwischen } \varphi_n \text{ und } \varphi_n + d\varphi_n \end{array}\right\} \tag{C}$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

liegt. In der Formel (6) ist bei Bildung der partiellen Differentialquotienten t als constant zu betrachten. Nun bleiben aber mit wechselnder Zeit sämmtliche φ constant, folglich bleibt auch die Zahl der Punktesysteme constant, deren Zustände zwischen den Grenzen (C) liegen, und weil diese Zahl durch die Formel (6) gegeben ist, von deren Zähler wir bereits bewiesen haben, dass er constant ist, so folgt daraus unmittelbar, dass auch der Nenner dieser Formel, also die Functionaldeterminante

$$\sum \pm \frac{\partial \varphi_1}{\partial s_1} \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \cdot \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}$$

constant, d. h. nur eine Function der φ ist.

Der Nutzen, den wir durch Einführung der $d\varphi$ erhielten, besteht darin, dass jetzt diejenigen Punktesysteme, deren Zustände zwischen den Grenzen (C) liegen, für alle Zeiten dieselben bleiben, also ganz unabhängig von den übrigen sind, dass wir also von den übrigen Punktesystemen, welche blos zur Transformation der Gleichungen als Hilfsvorstellung eingeführt wurden, wieder ganz unabhängig geworden sind. Die Zustände der Punktesysteme aber, für die die Variabeln zwischen den Grenzen (C) liegen, sind nur unendlich wenig von einander verschieden; wir haben es also nur mehr mit lauter Punktesysteme von einem und demselben Zustande oder, wenn wir wollen, nur mehr mit einem Punktesysteme zu thun. Wir wollen nun den mit dN bezeichneten Differentialausdruck noch in einer 3. Weise ausdrücken, indem wir statt ds_2, $ds_3 \ldots ds_n$ die Differentiale von φ_2, $\varphi_3 \ldots \varphi_n$ einführen, das Differentiale von s_1 aber unverändert lassen. Wir können diesen neuen Ausdruck für dN in zweifacher Weise gewinnen, entweder indem wir in der Formel (5) ds_1 unverändert lassen und $d\varphi_2$, $d\varphi_3 \ldots d\varphi_n$ für ds_2, $ds_3 \ldots ds_n$ einführen; dadurch ergibt sich:

$$dN = \frac{f(\varphi_1, \varphi_2 \ldots \varphi_n)}{\sum \pm \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \frac{\partial \varphi_3}{\partial s_3} \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}} ds_1 \, d\varphi_2 \, d\varphi_3 \ldots d\varphi_n \qquad (7)$$

oder indem wir in der Formel (6) $d\varphi_2$, $d\varphi_3 \ldots d\varphi_n$ unverändert lassen und statt $d\varphi_1$ wieder ds_1 einführen mittelst der Gleichung:

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$d\varphi_1 = \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial s_1}\right) ds_1,$$

wobei der partielle Differentialquotient eingeklammert wurde, um anzuzeigen, dass bei Bildung desselben $\varphi_2, \varphi_3 \ldots \varphi_n$ als constant und blos s_1 und t als independent zu betrachten sind, $s_2, s_3 \ldots s_n$ aber sind in Folge der Gleichungen $\varphi_2 = \text{const.}$, $\varphi_3 = \text{const.} \ldots \varphi_n = \text{const.}$ als Functionen von s_1 und t anzusehen. Nach der 2. Methode ergibt sich:

$$dN = \frac{\left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial s_1}\right) f(\varphi_1, \varphi_2 \ldots \varphi_n)}{\sum \pm \frac{\partial \varphi_1}{\partial s_1} \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \ldots \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}} ds_1\, d\varphi_2\, d\varphi_3 \ldots d\varphi_n. \tag{8}$$

Da die beiden Ausdrücke (7) und (8) dieselbe Grösse bezeichnen, so müssen sie identisch sein; es muss also

$$\left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial s_1}\right) = \frac{\sum \pm \frac{\partial \varphi_1}{\partial s_2} \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \cdot \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}}{\sum \pm \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \frac{\partial \varphi_3}{\partial s_3} \cdot \cdot \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}}$$

sein, oder weil die Functionaldeterminante im Zähler eine Function der φ ist

$$\left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial s_1}\right) = \frac{F(\varphi_1, \varphi_2 \cdot \cdot \varphi_n)}{\sum \pm \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \frac{\partial \varphi_3}{\partial s_3} \ldots \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}} \tag{9}$$

Gesetzt, man habe nun eine $n-1$ Integrale $\varphi_2, \varphi_3 \cdot \cdot \varphi_n$ der Differentialgleichungen (1) bereits gefunden, so bleibt nur mehr die Gleichung

$$ds_1 - S_1 dt = 0 \tag{10}$$

zu integriren, in der $s_2, s_3 \cdot \cdot s_n$ in Folge der bereits gefundenen Integralgleichungen

$$\varphi_2 = a_2,\ \varphi_3 = a_3 \ldots \varphi_n = a_n \tag{11}$$

als Functionen von s_1 und t auszudrücken sind. Ihr Integral sei $\varphi_1 = a_1$; seine Differentiation liefert

$$\left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial s_1}\right) ds_1 + \left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial t}\right) dt = 0 \tag{12}$$

Hiebei sind die partiellen Differentialquotienten wieder eingeklammert, weil bei Bildung derselben blos s_1 und t als indepedent, $s_2, s_3 \ldots s_n$ aber in Folge der Gleichungen (11) als Functionen von s_1 und t zu betrachten sind.

Die Gleichung (12) mit der Gleichung (10) verglichen zeigt, dass $\left(\frac{\partial \varphi_1}{ds_1}\right)$, daher in Folge der Gleichung (9) auch

$$\frac{1}{\sum \pm \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \quad \frac{\partial \varphi_3}{\partial s_3} \quad \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}}$$

ein integrirender Factor der Gleichung (10) ist. Hat man daher die Integrale $\varphi_2, \varphi_3 \ldots \varphi_n$ gefunden, so ist damit sofort auch der integrirende Factor der letzten noch übrig bleibenden Differentialgleichung (10) gefunden. Es ist dies vorläufig nur ein specieller Fall des Princips des letzten Multiplicators. Um dieses Princip in seiner ganzen Allgemeinheit zu beweisen, wollen wir annehmen, es sei

$$\frac{\partial S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial S_2}{\partial s_2} + \ldots \frac{\partial S_n}{\partial s_n}$$

von Null verschieden. Wir wollen setzen:

$$S_1 = \frac{X_1}{X}, S_2 = \frac{X_2}{X}, \qquad S_n = \frac{X_n}{X},$$

wobei die $n+1$ Grössen $X, X_1, X_2 \ldots X_n$ wieder Functionen von $t, s_1, s_2 \ldots s_n$ sein sollen.

Dann geht die Gleichung (4) über in:

$$f = f' \cdot \left[1 + \frac{\delta t}{X}\left(\frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\partial X_1}{\partial s_1} + \frac{\partial X_2}{\partial s_2} + \quad\right) - \frac{\delta t}{X}\left(\frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\partial X}{\partial s_1} \quad \frac{X_1}{X} + \right.\right.$$
$$\left.\left. + \frac{\partial X}{\partial s_2} \quad \frac{X_3}{X} + \quad\right)\right]. \tag{13}$$

Hier wurde Kürze halber f statt $f(t, s_1, s_2 \ldots)$ und f' statt $f(t', s_1', s_2' \ldots)$ geschrieben. Wir wollen nun setzen:

$$Z = e^{\int \frac{dt}{X}\left(\frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\partial X_1}{\partial s_1} + \frac{\partial X_2}{\partial s_2} + \cdot \quad\right)};$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

dann verwandelt sich der Ausdruck in der eckigen Klammer der Gleichung (13) in:

$$1 + \frac{\delta Z}{Z} - \frac{\delta X}{X} = \frac{Z'}{X'} \quad \frac{X}{Z},$$

wenn $X' = X + \delta X$ und $Z' = Z + \delta Z$ die Werthe der Grössen X und Z zur Zeit $t' = t + \delta t$ sind; also die Werthe, welche X und Z annehmen, wenn man darin t', s'_1, $s'_2 \ldots$ statt t, s_1, $s_2 \ldots$ substituirt. Die Gleichung (13) selbst geht über in:

$$\frac{Z'f'}{X'} = \frac{Zf}{X}.$$

Schliesst man in derselben Weise von $t + \delta t$ auf $t + 2\delta t$, dann auf $t + 3\delta t$ u. s. f., so überzeugt man sich, dass $\frac{Zf}{X}$ für alle Zeit constant, also eine Function der φ sein muss. Wir wollen wieder in den Ausdruck (2) $d\varphi_1$, $d\varphi_2 \ldots d\varphi_n$ statt ds_1, $ds_2 \ldots ds_n$ einführen, so erhalten wir:

$$dN = \frac{f(t, s_1, s_2 \ldots)}{\sum \pm \frac{\partial \varphi_1}{\partial s_1} \quad \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \quad \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}} d\varphi_1 d\varphi_2 \ldots d\varphi_n \tag{14}$$

für die Anzahl der Punktesysteme, deren Zustände zwischen den Grenzen (C) liegen, und da diese Anzahl constant sein muss, so muss auch

$$\frac{f}{\sum \pm \frac{\partial \varphi_1}{\partial s_1} \quad \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \quad \cdot \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}}$$

constant sein. Nun sahen wir aber, dass auch $\frac{Zf}{X}$ constant ist, daher ist auch

$$\frac{Z}{X} \sum \pm \frac{\partial \varphi_1}{\partial s_1} \quad \frac{\partial \varphi_2}{ds_2} \quad \cdot \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} = \text{const.} \tag{15}$$

Unter einer Constanten ist da immer eine Grösse zu verstehen, die blos Function der φ ist. Die übrigen Schlüsse bleiben dieselben wie früher. Führt man in die linke Seite der Gleichung:

$$ds_1\, ds_2 \cdot \;.ds_n \sum \pm \frac{\partial \varphi_1}{\partial s_1} \quad \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \qquad \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} = d\varphi_1\, d\varphi_2 \cdot \;.d\varphi_n$$

die Variabeln s_1, φ_2, $\varphi_3 \cdot \;.\varphi_n$ ein, so geht dieselbe über in:

$$\frac{ds_1\, d\varphi_2\, d\varphi_3 \cdot \;.d\varphi_n}{\sum \pm \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \frac{\partial \varphi_3}{\partial s_3} \cdot \quad \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}} \quad \sum \pm \frac{\partial \varphi_1}{\partial s_1} \quad \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \cdot \quad \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}$$

Durch Einführung derselben Variabeln verwandelt sich die rechte Seite derselben Gleichung in:

$$\left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial s_1}\right) ds_1\, d\varphi_2\, d\varphi_3 \ldots d\varphi_n$$

und da beide Ausdrücke gleich sein müssen, folgt:

$$\left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial s_1}\right) = \frac{\sum \pm \frac{\partial \varphi_1}{\partial s_1} \cdot \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \cdots \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}}{\sum \pm \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \cdot \frac{\partial \varphi_3}{\partial s_3} \quad \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}}$$

also nach Gleichung (15)

$$\left(\frac{\partial \varphi_1}{\partial s_1}\right) = \frac{X}{Z \sum \pm \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \cdot \frac{\partial \varphi_3}{\partial s_3} \quad \cdot \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}} \text{ const.}$$

Der mit der Constanten multiplicirte Ausdruck ist also in dem allgemeinen Falle der integrirende Factor der Differentialgleichung $ds_1 - S_1 dt = 0$, wenn überall s_2, $s_3 \cdot \;.s_n$ in Folge der Integrale (11) als Functionen von s_1 und t ausgedrückt werden, womit das Princip des letzten Multiplicators in seiner ganzen Allgemeinheit gewonnen ist. Die Rechnung, welche wir gegenwärtig geführt haben, war aber identisch mit der des 1. Abschnitts meiner Abhandlung: „über das Wärmegleichgewicht mehratomiger Gasmoleküle". Man überzeugt sich davon am schnellsten in folgender Weise. Wenn wir unter den Differentialgleichungen (1) die Bewegungsgleichungen für ein mehratomiges Gasmolekül, unter den s die Coordinaten und Geschwindigkeitscomponenten seiner Atome verstehen, so ist

$$\frac{\partial S_1}{\partial s_1} = \frac{\partial S_2}{\partial s_2} = \qquad \frac{\partial S_n}{\partial s_n} = 0.$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Ausserdem enthalten die Grössen $S_1, S_2 \ldots S_n$ die Zeit nicht. Es ist also, wenn sehr viele Gasmoleküle vorhanden sind, die Zahl derjenigen, deren Zustände zwischen den Grenzen (A) liegen, durch die Formel (5) gegeben. Seien nun

$$\varphi_2 = a_2,\ \varphi_3 = a_3 \ldots \varphi_n = a_n$$

die Integrale, welche man nach Elimination der Zeit aus allen Integralen der Bewegungsgleichungen erhält; $\varphi_1 = a_1$ sei das Integral, welches auch die Zeit enthält, so dass also $a_2, a_3 \ldots a_n$ den Bewegungszustand, a_1 die Bewegungsphase bei gegebener Zeit bestimmt. Dann darf, wenn sich die durch die Formel (5) gegebene Zustandsvertheilung mit der Zeit nicht ändern soll, diese Formel die Zeit, also φ_1 nicht enthalten; es muss also

$$dN = f(\varphi_2, \varphi_3 \ldots \varphi_n)\, ds_1, ds_2 \ldots ds_n$$

die Zahl der Moleküle sein, deren Zustand zwischen den Grenzen (A) liegt, was mit dem in der citirten Abhandlung gefundenen übereinstimmt, wo ebenfalls bewiesen wurde, dass f eine beliebige Function von $\varphi_2, \varphi_3 \ldots \varphi_n$ sein kann, so lange keine Zusammenstösse stattfinden. Aus den Schlussformeln der gegenwärtigen Abhandlung gelangt man zu diesem Resulate in folgender Weise. Da die S die Zeit nicht enthalten, so ist $\frac{1}{S_1}$ ein integrirender Factor der Gleichuung $ds_1 - S_1 dt = 0$. Nach dem vorhergehenden ist aber

$$\frac{1}{\sum \pm \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \cdot \frac{\partial \varphi_3}{\partial s_3} \cdots \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}}$$

ebenfalls intergrirender Factor. Wir erhalten also:

$$\frac{1}{S_1} \sum \pm \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \cdot \frac{\partial \varphi_3}{\partial s_3} \cdot \quad \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} = \text{const.}$$

Wenn man sich im Ausdrucke links alles durch $s_1, t, \varphi_2, \varphi_3 \cdots \varphi_n$ ausgedrückt denkt, so kann derselbe die Zeit nicht enthalten, da weder S_1 noch die Functionaldeterminante die Zeit enthalten. Folglich ist die Constante blos Function von $\varphi_2, \varphi_3, \varphi_n$. Es ist also

$$dt = \frac{\text{const.}}{\sum \pm \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \frac{\partial \varphi_3}{\partial s_3} \cdots \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}} ds_1 \tag{16}$$

die Zeit, während welcher bei gegebenem Bewegungszustande, also bei gegebenen $a_2, a_3 \cdots a_n$ die Variable s_1 zwischen s_1 und $s_1 + ds_1$ liegt. Sind nun sehr viele Moleküle vorhanden und ist

$$M = F(\varphi_2, \varphi_3 \cdots \varphi_n)\, d\varphi_2\, d\varphi_3 \cdots \varphi_n$$

die Zahl derjenigen, für welche die den Bewegungszustand bestimmenden Integrationsconstanten $a_2, a_3 \cdots a_n$ zwischen:

$$\varphi_2 \text{ und } \varphi_2 + d\varphi_2,\ \varphi_3 \text{ und } \varphi_3 + d\varphi_3 \cdots \varphi_n \text{ und } \varphi_n + d\varphi_n \tag{D}$$

liegen, so wird sich die Vertheilung der verschiedenen Bewegungsphasen dann mit der Zeit nicht ändern, wenn sie durch die Proportion $dN : M = dt : \int dt$ bestimmt ist. In dieser Proportion ist dN die Zahl der Moleküle, deren Bewegungszustand zwischen den Grenzen (D) liegt, während ihre Bewegungsphase dadurch bestimmt ist, dass s_1 zwischen s_1 und $s_1 + ds_1$ liegt. Das Integral $\int dt$ ist bei constanten $\varphi_2, \varphi_3 \cdots \varphi_n$ über alle möglichen Werthe von s_1 zu erstrecken, ist also, weil der Werth von dt durch die Gleichung (16) bestimmt ist, eine Function von $\varphi_2, \varphi_3 \cdots \varphi_n$. Aus der obigen Proportion ergibt sich unmittelbar:

$$dN = \frac{f(\varphi_2, \varphi_3 \cdots \varphi_n)}{\sum \pm \frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2} \cdot \frac{\partial \varphi_3}{\partial s_3} \cdots \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}} ds_1\, d\varphi_2\, d\varphi_3 \cdots d\varphi_n$$

und nach Wiedereinführung von $s_2, s_3 \cdots s_n$

$$dN = f(\varphi_2, \varphi_3 \cdots \varphi_n)\, ds_1\, ds_2\, ds_3 \cdots ds_n \tag{17}$$

worin man die in meiner Abhandlung „über das Wärmegleichgewicht mehratomiger Gasmoleküle“ entwickelte Formel wiedererkennt. Wir können hieraus schliessen, dass wir die Formeln jener Abhandlung auch umgekehrt auf dem Wege finden könnten, auf dem Jacobi zu dem Principe des letzten Multiplicators gelangte. Ehe wir dies aber in Angriff nehmen, müssen noch einige Bemerkungen vorausgeschickt werden.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

2. Wärmegleichgewicht zwischen einer endlichen Zahl materieller Punkte.

Seien s_1, s_2. . s_n wieder die nVariabeln, durch welche der Zustand eines Systems von n materiellen Punkten zu einer bestimmten Zeit t charakterisirt wird. Zwischen denselben sollen wieder die Differentialgleichungen (1) bestehen, durch deren Integration man sämmtliche Variable, wenn ihre Anfangswerthe gegeben sind, als Functionen der Zeit findet. Eliminirt man die Zeit, so bleiben noch $n-1$ Gleichungen zwischen n Variabeln. Es ist jedoch noch zu bemerken, dass nicht nothwendig, wenn der Werth einer einzigen dieser nVariabeln gegeben ist, damit alle Werthe der $n-1$ übrigen bestimmt sind. Es kann vielmehr der Fall eintreten, dass trotz der $n-1$ Gleichungen dadurch die Werthe einiger der $n-1$ Variabeln blos zwischen gewissen Grenzen eingeschlossen sind, so dass sie noch unendlich viele continuirlich sich folgende Werthe annehmen können; wie etwa die Gleichung $arc \sin x = A arc \sin y$, wenn A irrational ist, bei gegebenem x bloss aussagt, dass y zwischen -1 und $+1$ liegt. Ein Beispiel wird dies am schnellsten klar machen. Ein einziger materieller Punkt, mit den Coordinaten x, y und den Geschwindigkeitscomponenten u, v bewege sich in der Ebene. Die Kraftfunction der auf ihn wirkenden Kräfte, sei $\frac{a}{r}$, wo a constant,

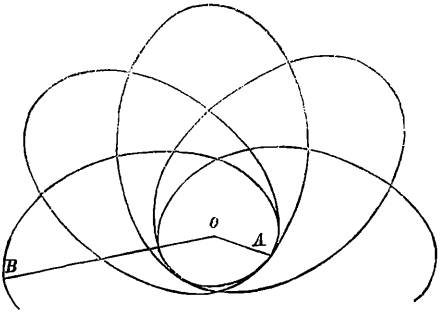
$$r = \sqrt{x^2+y^2}$$

ist. Er wird also nach dem Newton'schen Gravitationsgesetze nach dem Coordinatenanfangspunkte O gezogen. Er beschreibt dann um denselben, wenn er sich nicht etwa ins Unendliche entfernt, welchen Fall wir ausschliessen, eine in sich zurückkehrende Bahn. Wenn daher der Werth einer der 4 Variabeln x, y, u und v gegeben ist, so sind die Werthe der 3 andern bestimmt. Es besteht ja zwischen ihnen nach Elimination der Zeit noch die Gleichung der lebendigen Kraft, die des Princips der Flächen und die Gleichung der Bahn. Anders dagegen wäre die Sache, wenn die Kraftfunction gleich $\frac{a}{r}+\frac{b}{r^2}$ wäre. Die Bahn

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

des Beweglichen wäre dann wieder einer Ellipse ähnlich, würde aber nicht in sich zurückkehren mit Ausnahme des speciellen Falles, dass der Winkel zweier sich folgender Apsidenlinien in einem rationalen Verhältnisse zu π steht; die Gestalt der Bahn ist durch die nebenstehende Figur versinnlicht. Der materielle Punkt beschreibt jetzt keine in sich zurückkehrende Linie, sondern durchwandert allmälig das ganze Stück der Ebene, welches zwischen 2 aus dem Centrum O mit den Radien OA und OB beschriebenen Kreisen liegt, ohne je wieder exact zu demselben Punkte der Ebene zurückzukehren. Betrachten wir irgend ein innerhalb jener Kreise liegendes Element der Ebene $dx\,dy$ und lassen den materiellen Punkt eine sehr lange Zeit T hindurch sich bewegen, so ist das Verhältniss jenes Bruchtheils von T, während welches sich der Punkt innerhalb $dx.dy$ befindet zur ganzen Zeit T eine mathematisch vollständig definirte Grösse. Wir wollen sie als diejenige Zeit bezeichnen, während welcher sich der materielle Punkt durchschnittlich im Verlaufe der Zeiteinheit innerhalb $dx.dy$ befindet, oder als die Zeit, während welcher im Durchschnitt im Verlaufe der Zeiteinheit gleichzeitig x zwischen x und $x+dx$, y aber zwischen y und $y+dy$ liegt. Ich werde Kürze halber den Zusatz „im Verlaufe der Zeiteinheit" öfters weglassen. Der Durchschnittswerth ist immer auf die Zeiteinheit zu beziehen. Die Gleichung der Bahn ist jetzt nicht tauglich, bei gegebenem x den Werth des y zu bestimmen. Es gehört nicht zu jedem x eine nur endliche Zahl von Werthen des y, sondern x und y sind von einander unabhängig (nur schliesst eines das andere zwischen gewissen Grenzen ein). u und v aber sind bei gegebenem x und y durch die Gleichung der lebendigen Kraft und das Princip der Flächen bestimmt.

Fig. 1.



Ähnlich wäre es, wenn ax^2+by^2 die Kraftfunction wäre, wobei a und b incommensurable Constanten vorstellen. Der

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

materielle Punkt würde dann zwei aufeinander senkrechte einfache Pendelschwingungen von incommensurabler Schwingungsdauer gleichzeitig vollführen, also mit wachsender Zeit allmälig die ganze Fläche eines Rechtecks durchwandern. Es wären wieder x und y unabhängig, nur zwischen gewissen Grenzen eingeschlossen, u hingegen wäre Function von x, v von y. Wir kehren nun zu dem allgemeinen Falle zurück. Es seien

$$\varphi_n(s_1, s_2 \ldots s_n) = a_n, \varphi_{n+1}(s_1, s_2 \ldots s_n) = a_{n-1} \ldots \varphi_{k+1}(s_1, s_2 \ldots s_n) = a_{k+1}$$

$n-k$ die Zeit nicht enthaltende Integrale der Gleichungen (1), durch welche sich bei gegebenem Werthe der Constanten a_n, $a_{n+1} \ldots a_{k+1}$, $n-k$ Variable als Functionen der k übrigen bestimmen, wie in den früheren Beispielen die Gleichung der lebendigen Kraft und das Princip der Flächen. k der Variabeln s_1, $s_2 \ldots s_n$ aber sollen nicht durch die übrigen bestimmbar sein, wie in den vorigen Beispielen x und y.

Wir wollen sie unabhängig nennen, was so zu verstehen ist: Jede dieser k Variabeln soll bei gegebenen Werthen der Constanten a_n, $a_{n-1} \ldots a_{k+1}$ (diese werden für das ganze Problem als ein für allemal bestimmt voraussetzt) und gegebenen Werthen der $k-1$ übrigen Variabeln noch fähig sein, eine unendliche Zahl continuirlich sich folgender aber zwischen bestimmten Grenzen eingeschlossener Werthe anzunehmen. Trotz der $n-1$ Gleichungen, die nach Elimination von t übrig bleiben, muss, um den allgemeinsten Fall zu betrachten, diese Annahme gemacht werden, wie wir in den früheren Beispielen sahen. Sind (wie bei der Bewegung eines Punktes nach dem Newton'schen Gravitationsgesetze) alle s durch ein einziges bestimmt, so brauchen wir nur $k=1$ zu setzen. Wie in den vorigen Beispielen x und y, so sollen jetzt die Variabeln s_1, $s_2 \ldots s_k$ von einander unabhängig nur zwischen gewissen Grenzen eingeschlossen sein, während s_{k+1}, $s_{k+2} \ldots s_n$ wie dort u und v bestimmt sind. Wir können daher, falls die Bewegung stationär ist, wieder nach der Zeit fragen, während welcher durchschnittlich s_1, $s_2 \ldots s_k$ zwischen

$$s_1 \text{ und } s_1 + ds_1,\ s_2 \text{ und } s_2 + ds_2 \ldots s_k \text{ und } s_k + ds_k \qquad \text{(E)}$$

liegen. Nur müssen natürlich s_1, $s_2 \ldots s_k$ innerhalb jener Grenzen eingeschlossen sein, welche die Werthe dieser Variabeln im

Verlaufe der ganzen Zeit nicht überschreiten. Wir wollen die Zeit, während welcher durchschnittlich die Variabeln $s_1, s_2 \ldots s_k$ zwischen den Grenzen (E) liegen, mit $F(s_1, s_2 \ldots s_k)\, ds_1\, ds_2 \ldots ds_k$ bezeichnen und wollen sie durch eine Rechnung aufsuchen, die dem Jacobi'schen Beweise des Princips des letzten Multiplicators ganz analog ist. Ich will das Problem der Bestimmung der Function F, welche uns die durchschnittliche Zustandsvertheilung liefert, wenn nur eine endliche Zahl (n) von Atomen in Wechselwirkung steht, als das Problem des Wärmegleichgewichts zwischen einer endlichen Zahl von Atomen bezeichnen [1]. Kennt man die Werthe von $s_1, s_2 \ldots s_k$ zu einer bestimmten Zeit t, so können wir daraus durch die Differentialgleichungen (1) die Werthe $s'_1, s'_2 \ldots s'_k$ dieser Grössen zur Zeit $t' = t + \delta t$ berechnen. Ich will sie die den Werthen $s_1, s_2 \ldots s_k$ nach der Zeit δt entsprechenden Werthe nennen. Sämmtlichen innerhalb der Grenzen (E) liegenden Werthen werden nach der Zeit δt gewisse andere Werthe entsprechen,

---

[1] Die Function F könnte ohne Schwierigkeit aus den Gleichungen des vorigen Abschnittes gefunden werden. Für

$$\frac{\partial S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial S_2}{\partial s_2} + \ldots = 0$$

enthält nämlich die dort gebrauchte Function f blos $\varphi_n, \varphi_{n-1} \ldots \varphi_{k+1}$. Es ist also

$$\frac{f(\varphi_n, \varphi_{n-1} \ldots \varphi_{k+1})}{\sum \pm \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}} \ldots \frac{\partial \varphi_{k+1}}{\partial s_{k+1}}} \quad ds_1\, ds_2 \quad ds_k\, d\varphi_{k+1}\, d\varphi_{k+2} \quad d\varphi_n$$

die Zahl der Moleküle, für welche $s_1, s_2 \ldots s_k$ zwischen den Grenzen (E) und $\varphi_{k+1}, \varphi_{k+2} \ldots \varphi_n$ zwischen φ_{k+1} und $\varphi_{k+1} + d\varphi_{k+1}$ u. s. f. liegen. Und da $\varphi_n, \varphi_{n-1} \ldots \varphi_{k+1}$ constant bleiben, so muss

$$\frac{ds_1\, ds_2 \ldots ds_k}{\sum \pm \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}} \ldots \frac{\partial \varphi_{k+1}}{\partial s_{k+1}}} \quad \text{const.}$$

die Zeit sein, während welcher durchschnittlich der Zustand eines gegebenen Moleküls so beschaffen ist, dass $s_1, s_2 \ldots s_k$ zwischen den Grenzen (E) liegen, womit F bestimmt ist. Im Texte will ich jedoch den umgekehrten Weg einschlagen, die Function F nach einer anderen Weise bestimmen und aus ihr erst zu den Gleichungen des vorigen Abschnitts zurückkehren.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

die wieder zwischen gewissen andern unendlich nahen Grenzen (G) liegen werden. Die Zeit, während welcher durchschnittlich die Variabeln $s_1, s_2 \ldots s_k$ zwischen den Grenzen (G) liegen, wird

$$f(s'_1, s'_2 \ldots s'_k)\, ds'_1\, ds'_2 \ldots ds'_k$$

sein, wobei

$$ds'_1\, ds'_2 \ldots ds'_k = ds_1\, ds_2 \ldots ds_k \sum \pm \frac{\partial s'_1}{\partial s_1} \frac{\partial s'_2}{\partial s_2} \cdots \frac{\partial s'_k}{\partial s_k}.$$

Sei δt unendlich klein, so liefern die Differentialgleichungen (1)

$$s'_1 = s_1 + S_1 \delta t,\ s'_2 = s_1 + S_2 \delta t \ldots s'_n = s_n + S_n \delta t.$$

Daher hat man mit Vernachlässigung unendlich kleiner höherer Ordnung

$$\sum \pm \frac{\partial s'_1}{\partial s_1} \frac{\partial s'_2}{\partial s_2} \cdots \frac{\partial s'_k}{\partial s_k} = 1 + \delta t \left(\frac{\partial S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial S_2}{\partial s_2} + \ldots \frac{\partial S_k}{\partial s_k} \right)$$

$$F(s'_1, s'_2 \ldots s'_k)\, ds'_1\, ds'_2 \ldots ds'_k = F(s'_1, s'_2 \ldots s'_k)$$

$$\left[1 + \delta t \left(\frac{\partial S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial S_2}{\partial s_2} + \ldots \frac{\partial S_k}{\partial s_k} \right) \right] ds_1\, ds_2 \ldots ds_k \tag{18}$$

Bei Bildung der partiellen Differentialquotienten sind s_{k+1}, $s_{k+2} \ldots s_n$ als Functionen von $s_1, s_2 \ldots s_k$, anzusehen δt ist eine Constante. Die Variabeln werden jedesmal so oft sie in die Grenzen (E) eintreten, nach der Zeit δt in die Grenzen (G) eintreten. Und jedesmal wird auch der Austritt aus den Grenzen (G) und δt später, als der aus den Grenzen (*E*) erfolgen. Da nun δt als eine reine Constante betrachtet wurde, so dauert das Verweilen zwischen den Grenzen (G) immer so lange, wie das zwischen den Grenzen (E). Und da auch der Eintritt in beide Grenzen gleich oft erfolgt, so muss die Zeit, während welcher die Werthe der Variabeln zwischen den Grenzen (E) liegen, gleich der Zeit sein, während welcher sie zwischen den Grenzen (G) liegen; es ist also:

$$F(s_1, s_2 \ldots s_k)\, ds_1\, ds_2 \ldots ds_k = F(s'_1, s'_2 \ldots s'_k)\, ds'_1\, ds'_2 \ldots ds_k$$

und mit Rücksicht auf die Gleichung (18)

$$F(s_1, s_2 \ldots s_k) = F(s'_1\, s'_2 \ldots s'_k) \left[1 + \delta t \left(\frac{\partial S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial S_2}{\partial s_2} + \ldots \frac{\partial S_k}{\partial s_k} \right) \right] \tag{19}$$

Der Ausdruck in der eckigen Klammer bestimmt sich in folgender Weise: Da $\varphi_n = a_n$ ein Integral der Differentialgleichungen (1) ist, so hat man identisch:

$$S_1 \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_1} + S_2 \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_2} + \ldots S_n \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} = 0, \tag{20}$$

in welcher Formel aber alle Variabeln $s_1, s_2 \ldots s_n$ als indepedent zu betrachten, die partiellen Differentialquotienten also in einem andern Sinne als in Formel (19) zu verstehen sind. Wir wollen nun eine partielle Differentiation, bei der $s_1, s_2 \ldots s_{n-1}$ independent, s_n in Folge der Gleichung $\varphi_n = a_n$ als Function derselben betrachtet wird, dadurch bezeichnen, dass wir dem ∂ den Index 1 beifügen während ∂ ohne Index eine partielle Differentiation anzeigt, bei der alle $s_1, s_2 \ldots s_n$ independent sind. Dann ist:

$$\frac{\partial_1 S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial_1 S_2}{\partial s_2} \quad \frac{\partial_1 S_{n-1}}{\partial s_{2n-1}} = \frac{\partial S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial S_1}{\partial s_n} \cdot \frac{\partial_1 s_n}{\partial s_1} +$$

$$+ \frac{\partial S_2}{\partial s_2} + \frac{\partial S_2}{\partial s_n} \frac{\partial_1 s_n}{\partial s_2} + \ldots = \frac{\partial S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial S_2}{\partial s_2} + \ldots \quad \frac{\partial S_n}{\partial s_n} -$$

$$- \frac{1}{\frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}} \left(\frac{\partial S_1}{\partial s_n} \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_1} + \frac{\partial S_2}{\partial s_n} \cdot \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_2} + \ldots \frac{\partial S_n}{\partial s_n} \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \right).$$

Ich behandle hier nicht den allgemeinsten Fall, wo

$$S_1 = \frac{X_1}{X}, \; S_2 = \frac{X_2}{X} \ldots S_n = \frac{X_n}{X},$$

(die X sind Functionen von s und t), dessen Lösung wieder durch die Grösse

$$Z = e^{\int \frac{dt}{X} \left(\frac{\partial X}{\partial t} + \frac{\partial X_1}{\partial s_1} + \frac{\partial X_2}{\partial s_2} + \ldots \right)}$$

gegeben wird; sondern ich setze voraus, dass die φ und St nicht enthalten. Ausserdem sei

$$\frac{\partial S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial S_2}{\partial s_2} + \ldots \frac{\partial S_n}{\partial s_n} \ldots = 0.$$

Differentiirt man die Gleichung (20) partiell nach s, so findet man:

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

$$\frac{\partial S_1}{\partial s_n}\frac{\partial \varphi_n}{\partial s_1}+\frac{\partial S_2}{\partial s_n}\frac{\partial \varphi_2}{\partial s_2}+\ldots\frac{\partial S_n}{\partial s_n}\frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n}=-S_1\frac{\partial^2\varphi_n}{\partial s_1\partial s_n}-S_2\frac{\partial^2\varphi_n}{\partial s_2\partial s_n}-\ldots S_n\frac{\partial^2\varphi_n}{\partial s_n^2}$$

endlich ist

$$\frac{d\left(\frac{\partial\varphi_n}{\partial s_n}\right)}{dt}=S_1\frac{\partial^2\varphi_n}{\partial s_1\partial s_n}+S_2\frac{\partial^2\varphi_n}{\partial s_2\partial s_n}+\ldots S_n\frac{\partial^2\varphi_n}{\partial s_n^2};$$

man erhält daher

$$\frac{\partial_1 S_1}{\partial s_1}+\frac{\partial_1 S_2}{\partial s_2}+\ldots\frac{\partial_1 S_{n-1}}{\partial s_{n-1}}=\frac{d\log\left(\frac{\partial\varphi_n}{\partial s_n}\right)}{dt}. \tag{21}$$

Wir wollen nun eine partielle Differentiation, wobei $s_1, s_2\ldots s_{n-2}$ als indepedent, s_{n-1} und s_n aber wegen $\varphi_n=a_n$ und $\varphi_{n-1}=a_{n-1}$ als Functionen davon betrachtet werden, mit ∂_2 bezeichnen. Dann ist

$$\frac{\partial_2 S_1}{\partial s_1}+\frac{\partial_2 S_2}{\partial s_2}+\ldots\frac{\partial_2 S_{n-2}}{\partial s_{n-2}}=\frac{\partial_1 S_1}{\partial s_1}+\frac{\partial_1 S_2}{\partial s_2}+\ldots\frac{\partial_1 S_{n-1}}{\partial s_{n-1}}-\frac{1}{\frac{\partial_1\varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}}}\left(\frac{\partial_1 S_1}{\partial s_{n-1}}\frac{\partial_1\varphi_{n-1}}{\partial s_1}+\frac{\partial_1 S_2}{\partial s_{n-1}}\frac{\partial_1\varphi_{n-1}}{\partial s_2}+\right.$$
$$\left.+\frac{\partial_1 S_{n-1}}{\partial s_{n-1}}\frac{\partial_1\varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}}\right).$$

Da sowohl φ_n als auch φ_{n-1} Integrale von (1) sind, so hat man identisch

$$S_1\frac{\partial_1\varphi_{n-1}}{\partial s_1}+S_2\frac{\partial_1\varphi_{n-1}}{\partial s_2}+\ldots S_{n-1}\frac{\partial_1\varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}}=0,$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

wobei wir s_n durch die Gleichung $\varphi_n = a_n$ als Function von $s_1, s_2 \ldots s_{n-1}$ ausgedrückt denken müssen. Differentiirt man diese Gleichung partiell nach s_{n-1}, wobei aber wieder s_n als Function von $s_1, s_2 \ldots s_{n-1}$ angesehen, daher das Zeichen ∂_1 angewendet werden soll, so ergibt sich:

$$\frac{\partial_1 S_1}{\partial s_{n-1}} \frac{\partial_1 \varphi_{n-1}}{\partial s_1} + \frac{\partial_1 S_2}{\partial s_{n-1}} \frac{\partial_1 \varphi_{n-1}}{\partial s_2} + \ldots \frac{\partial_1 S_{n-1}}{\partial s_{n-1}} \frac{\partial_1 \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}} = -S_1 \frac{\partial_1^2 \varphi_{n-1}}{\partial s_1 \partial s_{n-1}} - S_2 \frac{\partial_1^2 \varphi_{n-1}}{\partial s_2 \partial s_{n-1}} - \ldots S_{n-1} \frac{\partial_1^2 \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}^2}.$$

Ferner hat man

$$\frac{d\left(\frac{\partial_1 \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}}\right)}{dt} = S_1 \frac{\partial_1^2 \varphi_{n-1}}{\partial s_1 \partial s_{n-1}} + S_2 \frac{\partial_1^2 \varphi_{n-1}}{\partial s_2 \partial s_{n-1}} + \ldots S_{n-1} \frac{\partial_1^2 \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}^2}.$$

Mit Berücksichtigung aller dieser Gleichungen und der Gleichung (21) ergibt sich:

$$\frac{\partial_2 S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial_2 S_2}{\partial s_2} + \frac{\partial_2 S_{n-2}}{\partial s_{n-2}} = \frac{d \log\left(\frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \frac{\partial_1 \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}}\right)}{dt} = \frac{d \log\left(\sum \pm \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}}\right)}{dt},$$

worin

$$\sum \pm \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}}$$

die Functionaldeterminante

$$\frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}} - \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_{n-1}} \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial s_n}$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ist. Von der Richtigkeit der letzten Gleichung überzeugt man sich, indem man

$$\frac{\partial_1 \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}}$$

durch partielle Differentialquotienten ausdrückt, in denen alle s independent betrachtet werden. Es ist bereits ersichtlich, wie der Beweis fortzuführen ist; man gelangt schliesslich zur Gleichung:

$$\frac{\partial_{n-k} S_1}{\partial s_1} + \frac{\partial_{n-k} S_2}{\partial s_2} + \quad \frac{\partial_{n-k} S_k}{\partial s_k} = \frac{d \log \left(\sum \pm \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \quad \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}} \quad \frac{\partial \varphi_{k+1}}{\partial s_{k+1}} \right)}{dt}.$$

∂_{n-k} zeigt eine Differentiation an, wobei $s_1, s_2 \ldots s_k$ als independent, $s_{k+1} \ldots s_n$ aber vermöge der Gleichungen $\varphi_n = a_n \ldots \varphi_{k+1} = a_{k+1}$ als Functionen davon zu betrachten sind. Nun sind aber die partiellen Differentialquotienten der Formel (19) genau so zu verstehen; dieselbe geht daher über in

$$F(s_1, s_2 \ldots s_k) = F(s_1', s_2' \ldots) \left[1 + \delta t \frac{d \log \left(\sum \pm \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \quad \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}} \cdot \quad \frac{\partial \varphi_{k+1}}{\partial s_{k+1}} \right)}{dt} \right],$$

oder wenn man den Werth der Grösse unter den Logarithmenzeichen zur Zeit t mit Q, den zur Zeit t' mit Q' bezeichnet:

$$QF(s_1, s_2 \ldots) = Q'F(s_1', s_2' \ldots).$$

Schliesst man in derselben Weise auf die Zeiten

so überzeugt man sich, dass

$$QF(s_1, s_2 \ldots s_k)$$

für alle Zeiten constant ist. Es ist also

$$F(s_1, s_2 \ldots) = \frac{C}{Q}.$$

Substituirt man hier für Q seinen Werth, so ergibt sich:

$$F(s_1, s_2 \ldots s_k) = \frac{C}{\sum \pm \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}} \cdots \frac{\partial \varphi_{k+1}}{\partial s_{k+1}}}.$$

Folglich ist

$$F(s_1, s_2 \ldots s_k) . ds_1, ds_2 \ldots ds_k = \frac{C\, ds_1, ds_2 \ldots ds_k}{\sum \pm \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}} \cdots \frac{\partial \varphi_{k+1}}{\partial s_{k+1}}} \quad (22)$$

die Zeit, während welcher die Variabeln $s_1, s_2 \ldots s_k$, welche fähig sind, unabhängig eine Reihe continuirlich sich folgender Werthe anzunehmen, durchschnittlich zwischen den Grenzen (E) liegen. Wir können dieselbe unmittelbar bestimmen, sobald wir die Integrale $\varphi_n, \varphi_{n-1} \ldots \varphi_{k+1}$ kennen, ohne dass es nothwendig ist, über die Art der Veränderung von $s_1, s_2 \ldots s_k$ sonst etwas zu wissen. Es könnte sein, dass bei gegebenen $s_1, s_2 \ldots s_k$ die Grössen $s_{k+1} \ldots s_n$ nicht eindeutig bestimmt wären, sondern zu den angenommenen Werthen von $s_1 \ldots s_k$ mehrere Werthesysteme von $s_{k+1} \ldots s_n$ gehörten. Es wäre dann die Wahrscheinlichkeit, dass $s_1, s_2 \ldots s_k$ zwischen den Grenzen (E) liegen, für jedes Werthesystem besonders zu berechnen, indem man in die Formel (22) jedesmal die betreffenden Werthe von $s_{k+1} \ldots s_n$ einsetzte. Es ist nun leicht, von der Formel (22) wieder zur Formel (17) zu gelangen. Wenn statt eines, sehr viele Punktesysteme vorhanden sind, die aber nicht in Wechselwirkung stehen, so sei

$$M = \Phi(\varphi_n, \varphi_{n-1} \ldots \varphi_{k+1})\, d\varphi_n \ldots d\varphi_{k+1}$$

die Zahl derjenigen, für welche $\varphi_n, \varphi_{n-1} \ldots \varphi_{k+1}$ zwischen φ_n und $\varphi_n + d\varphi_n \ldots$ liegen. Die Zahl derjenigeu, deren Bewegungsphase

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

ausserdem noch dadurch bestimmt ist, dass $s_1, s_2 \ldots s_k$ zwischen den Grenzen (E) liegen, sei dN. Dann wird sich diese Vertheilung der Bewegungsphasen erhalten, wenn sich $dN : M$ wie $dt : \int dt$ verhält, wobei

$$dt = F(s_1, s_2 \ldots) \, ds_1 \, ds_2 \ldots ds_k$$

ist. Substituirt man den Werth (22) für F und führt statt $d\varphi_n d\varphi_{n-1} \ldots d\varphi_{k+1}$ wieder $s_n, s_{n-1} \ldots s_{k+1}$ ein, so ergibt sich, weil $\int dt$ ebenfalls Function von $\varphi_n, \varphi_{n-1} \ldots \varphi_{k+1}$ ist,

$$dN = f(\varphi_n, \varphi_{n-1} \ldots \varphi_{k+1}) \, ds_1 \, ds_2 \ldots ds_n,$$

was mit der Formel (17) übereinstimmt.

Es wird vielleicht nicht überflüssig sein, diese allgemeinen Schlüsse durch das bereits erwähnte sehr einfache Beispiel zu erläutern. Ein einziger materieller Punkt mit der Masse 1, den Coordinaten x, y und den Geschwindigkeitscomponenten u, v bewege sich in der xy-Ebene. Derselbe werde mit einer Kraft von der Intensität

$$\frac{a}{r^2} + \frac{2b}{r^3}$$

gegen den Coordinatenanfangspunkt gezogen. Setzen wir

$$-\frac{a}{r} - \frac{b}{r^2} = \chi,$$

so ist also in unserem Falle

$$s_1 = x, \; s_2 = y, \; s_3 = u, \; s_4 = v.$$

Die Gleichungen (1) reduciren sich auf:

$$\frac{dx}{dt} = u, \frac{dy}{dt} = v, \frac{du}{dt} = -\frac{\partial \chi}{\partial x}, \frac{dv}{dt} = -\frac{\partial \chi}{\partial y}.$$

Zwei Integrale derselben, welche u und v bestimmen, sind.

$$\varphi_4 = \frac{u^2 + v^2}{2} + \chi = a_4, \; \varphi_3 = yu - xv = a_3. \tag{23}$$

Zwischen x und y aber besteht im Allgemeinen keine für alle Zeiten giltige Relation. Nennen wir die Zeit, während

welcher sich der materielle Punkt durchschnittlich im Elemente $dxdy$ befindet, $f(x, y)\, dxdy$. Wenn der Punkt der Ebene mit den Coordinaten x, y gegeben ist, an dem sich das Bewegliche zur Zeit t befand, so ist damit der Punkt x', y', an dem es sich zur Zeit $t+\delta t$ befindet, gegeben. Ich will den Punkt x', y' den dem Punkte x, y entsprechenden Punkt nennen. Jedem Punkte des Flächenelementes $dxdy$ entspricht dann ein gewisser Punkt der Ebene, dem ganzen Flächenelemente $dxdy$ entspricht ein anderes Flächenelement $dx'\, dy'$ (was übrigens, wenn δt endlich ist, nicht nothwendig rechteckig ist). Es ist dann

$$f(x', y')\, dx'\, dy' = f(x, y)\, dxdy,$$

weil das Bewegliche jedesmal, so oft es in $dxdy$ eintritt, um δt später in $dx'dy'$ eintritt und auch der Austritt aus $dx'dy'$ immer um die Zeit δt später, als der aus $dxdy$ erfolgt. Ferner ist

$$dx'dy' = \left(\frac{\partial x'}{\partial x}\quad\frac{\partial y'}{\partial y} - \frac{\partial x'}{\partial y}\quad\frac{\partial y'}{\partial x}\right) dxdy$$

Ist δt unendlich klein, so ist

$$x' = x + u\delta t,\ y' = y + v\delta t,$$

daher

$$\frac{\partial x'}{\partial x}\quad\frac{\partial y'}{\partial y} - \frac{\partial x'}{\partial y}\quad\frac{\partial y'}{\partial x} = 1 + \delta t\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y}\right)$$

Bei Bildung von $\frac{\partial u}{\partial x}$ und $\frac{\partial v}{\partial y}$ sind u und v in Folge der Gleichungen (23) Functionen von x und y. Man findet durch partielle Differentiation derselben:

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{u^2 - x\frac{\partial \chi}{\partial x}}{xu + yv},\ \frac{\partial v}{\partial y} = \frac{v^2 - y\frac{\partial \chi}{\partial y}}{xu + yv},$$

daher

$$1 + \delta t\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y}\right) = \frac{x'u' + y'v'}{xu + yv}.$$

Es ist somit

$$(x'u' + y'v')\, f(x', y') = (xu + yv)\, f(x, y);$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

und da dasselbe auch für die Zeitmomente

$$t + 2\delta t,\ t + 3\delta t.$$

gilt, so ist

$$(xu + yv)\, f(x, y)$$

constant. In der That ist in diesem speciellen Falle:

$$\sum \pm \frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial s_{n-1}} \cdots \frac{\partial \varphi_{k+1}}{\partial s_{k+1}} = \frac{\partial \varphi_4}{\partial v} \frac{\partial \varphi_3}{\partial \varphi} - \frac{\partial \varphi_4}{\partial u} \frac{\partial \varphi_3}{\partial v} =$$
$$= xu + yv,$$

weil in der Formel (22) x, y, u und v als indepedent zu betrachten sind. Es liefert daher die Formel (22) für die Zeit, während welcher sich der Punkt durchschnittlich im Elemente $dx\ dy$ aufhält, ebenfalls den Werth

$$f(x, y)\ dxdy = \frac{C\, dx\, dy}{xu + yv}.$$

Bezeichnet r die Entfernung des materiellen Punktes vom Coordinatenanfangspunkte, ρ die Componente seiner Geschwindigkeit in der Richtung von r, so ist $xu + yv = r\rho$. Es ist also nach Bestimmung der Constanten C

$$f(x, y)\, dxdy = \frac{\dfrac{dxdy}{r\rho}}{\iint \dfrac{dxdy}{r\rho}}.$$

Die doppelte Integration ist über das ganze, vom Beweglichen durchlaufene Stück der Ebene zu erstrecken. In diesem einfachen Falle kann man leicht direct die ganze Zeit der Bewegung und die Zeit berechnen, während welcher sich das Bewegliche im Elemente $dxdy$ aufhält. Man findet für ihr Verhältniss in der That den obigen Werth.

Um noch einige complicirtere Beispiele zu machen, nehmen wir an, die Variabeln $s_1, s_2 \ldots s_n$ seien die Coordinaten $x_1, y_1, x_2 \ldots y_\lambda$ und Geschwindigkeitscomponenten u_1, v_1, $u_2 \ldots v_\lambda$ von λ in Wechselwirkung stehenden materiellen Punkten, die sich unter dem Einflusse blos inneren Kräfte in einer Ebene bewegen. Es sollen blos die Gleichung der lebendigen Kraft

$$\varphi_n = \chi + \sum m \frac{u^2 + v^2}{2} = a_n,$$

die vier Gleichungen für die Bewegung des Schwerpunkts

$$\varphi_{n-1} = \Sigma mx = a_{n-1},\ \varphi_{n-2} = \Sigma my = a_{n-2},$$
$$\varphi_{n-3} = \Sigma mu = a_{n-3},\ \varphi_{n-4} = \Sigma mv = a_{n-4}$$

und das Princip der Flächen

$$\varphi_{n-5} = \Sigma m(xv - yu) = a_{n-5}$$

den Charakter der mit $\varphi_n, \varphi_{n-1} \ldots \varphi_{k+1}$ bezeicheten Integrale haben, während die Variabeln im Verlaufe der Bewegung alle möglichen mit diesen Gleichungen vereinbaren Werthe durchlaufen, also alle andern Integrale der Kategorie der mit $\varphi_1, \varphi_2 \ldots \varphi_k$ bezeichneten angehören. Wählen wir $x_1, y_1, u_1, v_1, u_2, v_2$ als die durch die 6 Gleichungen bestimmten Variabeln, welche früher $s_n, s_{n-1} \ldots s_{k+1}$ hiessen, so geht die Functionaldeterminante der Formel (22) über in

$$\sum \frac{\partial \varphi_n}{\partial x_1} \quad \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial y_1} \ldots \frac{\partial \varphi_{n-5}}{\partial v_2},$$

für welche man unter Berücksichtigung der obigen Werthe der φ abgesehen von einem constanten Factor den Werth

$$(x_2 - x_1)(u_2 - u_1) + (y_2 - y_1)(v_2 - v_1)$$

findet. Die Formel (22) liefert daher

$$\frac{C\, dx_2\, dy_2 \ldots dy_\lambda du_3\, dv_3 \ldots dv_\lambda}{(x_2 - x_1)(u_2 - u_1) + (y_2 - y_1)(v_2 - v_1)}$$

für die Zeit, während welcher durchschnittlich die Variabeln

$$x_2, y_2, x_3 \ldots y_\lambda, u_3, v_3, u_4 \ldots v_\lambda$$

zwischen x_2 und $x_2 + dx_2$ u. s. w. liegen. Geschieht die Bewegung der λ materiellen Punkte im Raume und besitzen wieder nur die Schwerpunktsgleichungen, die Flächengleichungen und die Gleichung der lebendigen Kraft die Eigenschaft der Integrale $\varphi_n, \varphi_{n-1} \ldots \varphi_{k+1}$, so wollen wir die Coordinaten des Schwerpunkts mit x, y, z, die Geschwindigkeitscomponenten desselben mit u, v, w bezeichnen. Statt der Coordinaten $x_1, y_1, z_1, x_2 \ldots z_\lambda$ und

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Geschwindigkeitscomponenten u_1, v_1 . w_λ, wollen wir die Differenzen

$$x_1 - x = \xi_1,\ y_1 - y = \eta_1 \ldots u_1 - u = \alpha_1,\ v_1 - v = \beta_1 \ldots$$

einführen. Dann bestimmen die Schwerpunktsgleichungen die 6 Variabeln x, y, z, u, v, w und zwischen den übrigen Variabeln

$$\xi_1,\ \eta_1 \ldots \zeta_{\lambda-1},\ \alpha_1,\ \beta_1 \ldots \gamma_{\lambda-1}$$

bestehen die 4 Gleichungen:

$$\varphi_n = \chi + \sum m \frac{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}{2} = a_n,\ \varphi_{n-1} = \Sigma m(\eta\gamma - \zeta\beta) = a_{n-1}$$

$$\varphi_{n-2} = \Sigma m(\zeta\alpha - \xi\gamma) = a_{n-2},\ \varphi_{n-3} = \Sigma m(\xi\beta - \eta\alpha) = a_{n-3}.$$

Betrachten wir die Variabeln α_1, β_1, γ_1, α_2 als die durch diese Gleichungen bestimmten Variabeln s_n, s_{n-1} . s_{k+1}, so reducirt sich die Functionaldeterminante der Formel (22) auf:

$$\sum \pm \frac{\partial \varphi_n}{\partial \alpha_1} \frac{\partial \varphi_{n-1}}{\partial \beta_1} \frac{\partial \varphi_{n-2}}{\partial \gamma_1} \frac{\partial \varphi_{n-3}}{\partial \alpha_2} = (\xi_1 \alpha_1 + \eta_1 \beta_1 + \zeta_1 \gamma_1)$$
$$(\eta_1 \zeta_2 - \eta_2 \zeta_1).$$

Es sollen wieder die früher angenommenen λ materiellen Punkte sich im Raume bewegen; nehmen wir an, es sei möglich, dass die auf sie wirksamen Kräfte so beschaffen sind, dass blos die Gleichung der lebendigen Kraft

$$\varphi_n = \chi + \sum m \frac{u^2 + v^2 + w^2}{2} = a_n$$

die Eigenschaft der mit φ_n, φ_{n-1} φ_{k+1} bezeichneten Integrale besitzt, also die Variabeln alle mit der Gleichung der lebendigen Kraft verträglichen Werthe durchlaufen, was natürlich bei blos inneren Kräften nicht der Fall sein könnte. Dann wollen wir w_λ als die durch die Gleichung der lebendigen Kraft bestimmte Variable wählen. Wir müssen dann in der Formel (22) $k = n - 1$ setzen, wodurch sich die Functionaldeterminante dieser Formel auf ein einziges Glied

$$\frac{\partial \varphi_n}{\partial s_n} = \frac{\partial \varphi_n}{\partial w_\lambda} = m_\lambda\, w_\lambda$$

reducirt. Die Formel (22) liefert also

$$dt_1 = \frac{C}{w_\lambda} dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 \ldots dz_\lambda du_1 dv_1 \ldots dv_{\lambda-1}$$

für die Zeit, während welcher durchschnittlich die Coordinaten $x_1, y_1, z_1, x_2 \ldots z_\lambda$ zwischen

$$x_1 \text{ und } x_1 + dx_1 \ldots z_\lambda \text{ und } z_\lambda + dz_\lambda \tag{H}$$

und gleichzeitig die Geschwindigkeitscomponenten zwischen u_1 und $u_1 + du_1$ u. s. w. liegen. Nur w_λ ist durch die Gleichung der lebendigen Kraft bestimmt. Die letzte Formel fand ich bereits in einer der Akademie im Jahre 1868 vorgelegten Abhandlung, in welcher die dieser Formel zu Grunde liegende Voraussetzung gemacht wurde. Dieselbe zeigt zunächst, dass bei gegebener Position und Grösse der Geschwindigkeit aller Atome für jedes Atom jede Geschwindigkeitsrichtung im Raume gleich wahrscheinlich ist. Führen wir darin die Geschwindigkeiten $c_1, c_2 \ldots c_\lambda$ der Atome ein und integriren bezüglich aller Richtungen derselben, so erhalten wir

$$dt_2 = \frac{c_1^2 c_2^2 \ldots c_{\lambda-1}^2 c_\lambda dx_1 dy_1 \ldots dz_\lambda dc_1 dc_2 \ldots dc_{\lambda-1}}{\iint \ldots c_1^2 c_2^2 \ldots c_{\lambda-1}^2 c_\lambda dx_1 dy_1 \ldots dc_{\lambda-1}}$$

für die Zeit, während welcher durchschnittlich die Coordinaten zwischen den Grenzen (H) und gleichzeitig die Geschwindigkeiten zwischen

$$c_1 \text{ und } c_1 + dc_1 \ldots c_{\lambda-1} \text{ und } c_{\lambda-1} + dc_{\lambda-1}$$

liegen. Dabei wurde die Constante C so bestimmt, dass dt_2 über alle Differentiale integrirt eins liefert. Um hieraus die Zeit dt_3 zu finden, während welcher gleichzeitig die Coordinaten zwischen den Grenzen (H) und c_1 zwischen c_1 und $c_1 + dc_1$ liegt, indess die Werthe der übrigen Variabeln keiner beschränkenden Bedingung unterworfen sind, müssen wir dt_1 bezüglich aller übrigen c, also

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

bezügl. $c_{\lambda-1}$ von Null bis $\sqrt{\frac{2}{m_{\lambda-1}}\left(a_n-\chi-\frac{m_1c_1^2}{2}-\ldots\frac{m_{\lambda-2}c_{\lambda-2}^2}{2}\right)}$

bezügl. $c_{\lambda-2}$ von Null bis $\sqrt{\frac{2}{m_{\lambda-2}}\left(a_n-\chi-\frac{m_1c_1^2}{2}-\ldots\frac{m_{\lambda-3}c_{\lambda-3}^2}{2}\right)}$

bezügl. c_2 von Null bis $\sqrt{\frac{2}{m_2}\left(a_n-\chi-\frac{m_1c_1^2}{2}\right)}$

integriren. Führen wir im Zähler und Nenner diese Integrationen aus, nachdem wir für c_λ seinen Werth aus der Gleichung der lebendigen Kraft substituirt haben, so erhalten wir

$$dt_3=\frac{\Gamma\left(\frac{3\lambda}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)\Gamma\left(\frac{3\lambda-3}{2}\right)}\sqrt{\frac{m_1^3}{2}}\frac{c_1^2\left(a_n-\chi-\frac{m_1c_1^2}{2}\right)^{\frac{3\lambda-5}{2}}dx_1\,dy_1\ldots dz_\lambda dc_1}{\iint\ldots(a_n-\chi)^{\frac{3\lambda}{2}-1}dx_1\,dy_1\ldots dz_\lambda}$$

Integrirt man noch bezüglich c_1 von Null bis

$$\sqrt{\frac{2}{m_1}(a_n-\chi)},$$

so erhält man

$$dt_4=\frac{(a_n-\chi)^{\frac{3\lambda}{2}-1}dx_1\,dy_1\ldots dz_\lambda}{\iint\ldots(a_n-\chi)^{\frac{3\lambda}{2}-1}dx_1\,dy_1\ldots dz_\lambda} \tag{24}$$

für die Zeit, während welcher durchschnittlich die Coordinaten zwischen den Grenzen (H) liegen. Die mittlere lebendige Kraft ergibt sich gleich

$$\frac{m_1}{2}\overline{c_1^2}=\int\frac{m_1c_1^2}{2}dt_3=\frac{1}{\lambda}\frac{\iint\ldots(a_n-\chi)^{\frac{3\lambda}{2}}dx_1\,dy_1\ldots dz_\lambda}{\iint\ldots(a_n-\chi)^{\frac{3\lambda}{2}-1}dx_1\,dy_1\ldots dz_\lambda} \tag{25}$$

Dieselbe ist für alle Punkte gleich. Der Mittelwerth einer Grösse X, die blos Function der Coordinaten ist, wird

$$\overline{X}=\int X dt_4. \tag{26}$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

So ist z. B. der Mittelwerth der Kraftfunction:

$$\bar{\chi} = \int \chi \, dt_4 = \frac{\iint \ldots \chi (a_n - \chi)^{\frac{3\lambda}{2}-1} dx_1 \, dy_1 \ldots dz_\lambda}{\iint \ldots (a_n - \chi)^{\frac{3\lambda}{2}-1} dx_1 \, dy_1 \ldots dz_\lambda}. \quad (27)$$

Es ist daher wie sich von selbst versteht

$$a_n = \bar{\chi} + \lambda \frac{m_1}{2} \bar{c}_1^2.$$

Daher ist auch der ganze Zuwachs der im Systeme enthaltenen Arbeit die Summe des auf Erhöhung der mittleren lebendigen Kraft und des mittleren Potentials verwendeten.

3. Ableitung des Wärmegleichgewichts zwischen Gasmolekülen aus dem zwischen einer endlichen Zahl materieller Punkte unter einer Hypothese.

Von den zuletzt entwickelten Gleichungen können wir unter einer Hypothese, deren Anwendbarkeit auf warme Körper mir nicht unwahrscheinlich scheint, direct zum Wärmegleichgewicht mehratomiger Gasmoleküle, ja noch allgemeiner zum Wärmegleichgewicht eines beliebigen mit einer Gasmasse in Berührung stehenden Körpers gelangen. Die grosse Unregelmässigkeit der Wärmebewegung und die Mannigfaltigkeit der Kräfte, welche von aussen auf die Körper wirken, macht es wahrscheinlich, dass die Atome derselben vermöge der Bewegung, die wir Wärme nennen, alle möglichen mit der Gleichung der lebendigen Kraft vereinbaren Positionen und Geschwindigkeiten durchlaufen, dass wir also die zuletzt entwickelten Gleichungen auf die Coordinaten und Geschwindigkeitscomponenten der Atome warmer Körper anwenden können.

Machen wir diese Hypothese, so brauchen wir, um aus diesen Formeln das Wärmegleichgewicht eines mit einem Gase in Berührung stehenden Körpers zu berechnen, blos vorauszusetzen, dass r von den angenommenen λ Atomen dem Körper, die übrigen der ihn umgebenden Gasmasse angehören.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Dann hat χ die Form $\chi_1+\chi_2$, wobei χ_1 Function der Coordinaten der r Atome, χ_2 Function der Coordinaten der übrigen $\lambda-r$ ist. Integriren wir dann den durch die Formel (24) gegebenen Werth von dt_4 über alle Werthe von x_{r+1}, $y_{r+1}\ldots z_\lambda$, so erhalten wir für die Zeit, während welcher x_1, $y_1\ldots z_r$ durchschnittlich zwischen x_1 und x_1+dx_1 u. s. w. liegen, also für die Zeit, während welcher durchschnittlich das Atom m_1 im Volumelemente $dx_1\,dy_1\,dz_1$, das Atom m_2 im Volumelemente $dx_2\,dy_2\,dz_2$ u. s. w. liegen, den Werth:

$$dt_5=\frac{dx_1dy_1\ldots dz_r\iint\ldots(a_n-\chi_1-\chi_2)^{\frac{3\lambda}{2}-1}dx_{r+1}dy_{r+1}\ldots dz_\lambda}{\iint\ldots(a_n-\chi_1-\chi_2)^{\frac{3\lambda}{1}-1}dx_1dy_1\ldots dz_\lambda}$$

Wären die Volumelemente $dx_1dy_1dz_1$, $dx_2dy_2dz_2$ gerade so gelegen, dass $\chi_1=0$ wäre, so ginge der Ausdruck für dt_5 über in

$$dt_6=\frac{dx_1dy_1\ldots dz_r\iint\ldots(a-\chi_2)^{\frac{3\lambda}{2}-1}dx_{r+1}\ldots dz_\lambda}{\iint\ldots(a-\chi_1-\chi_2)^{\frac{3\lambda}{2}-1}dx_1dy_1\ldots dz_\lambda}$$

Es ist also der Quotient

$$\frac{dt_5}{dt_6}=\frac{\iint\ldots(a_n-\chi_1-\chi_2)^{\frac{3\lambda}{2}-1}dx_{r+1}dy_{r+1}\ldots dz_\lambda}{\iint\ldots(a_n-\chi_2)^{\frac{3\lambda}{2}-1}dx_{r+1}dy_{r+1}\ldots dz_\lambda}.$$

Die Grenzen des Integrals im Nenner sind bei unveränderter Gestalt der Function χ_2 blos von a_n abhängig; dieses Integral ist also Function von a_n. Die Grenzen des Integrals im Zähler hängen in derselben Weise von $a_n-\chi_1$ ab, was die Variabeln, nach denen zu integriren ist, nicht enthält. Das letztere Integral ist also dieselbe Function von $a_n-\chi_1$. Setzen wir $\frac{a_n}{\lambda}=\rho$, wo λ die natürlich constante Zahl der Atome ist, so ist also das Integral im Nenner eine Function von ρ, die wir $F(\rho)$ nennen wollen; das Integral im Zähler ist dieselbe Function von $\rho-\frac{\chi_1}{\lambda}$, also gleich

$$F\left(\rho-\frac{\chi_1}{\lambda}\right).$$

Es ist also

$$\frac{dt_5}{dt_6} = \frac{F\left(\rho - \frac{\chi_1}{\lambda}\right)}{F(\rho)}$$

Es sei nun λ sehr gross. Es kann dabei auch r sehr gross sein; nur muss es gegen λ verschwinden. Dann ist $\frac{dt_5}{dt_6}$ eine endliche und stetige Function von ρ und χ_1, sobald ρ und $\frac{\chi_1}{r}$ von der Ordnung der mittleren lebendigen Kraft eines Atoms sind. Setzen wir

$$\frac{dt_5}{dt_6} = \psi(\rho, \chi_1),$$

so ist

$$\psi(\rho, \chi_1) = \frac{F\left(\rho - \frac{\chi_1}{\lambda}\right)}{F(\rho)}. \tag{28}$$

Es ist daher auch

$$\frac{F\left(\rho - \frac{2\chi_1}{\lambda}\right)}{F\left(\rho - \frac{\chi_1}{\lambda}\right)} = \psi\left(\rho - \frac{\chi_1}{\lambda}, \chi_1\right) = \psi_1$$

$$\frac{F\left(\rho - \frac{3\chi_1}{\lambda}\right)}{F\left(\rho - \frac{2\chi_1}{\lambda}\right)} = \psi\left(\rho - \frac{2\chi_1}{\lambda}, \chi_1\right) = \psi_2$$

$$\frac{F\left(\rho - \frac{\mu\chi_1}{\lambda}\right)}{F\left(\rho - \frac{\mu-1}{\lambda}\chi_1\right)} = \psi\left(\rho - \frac{\mu-1}{\lambda}\chi_1, \chi_1\right) = \psi_{\mu-1}.$$

Die Multiplication aller dieser Gleichungen liefert

$$\log F\left(\rho - \frac{\mu\chi_1}{\lambda}\right) - \log F(\rho) = \log\psi + \log\psi_1 + \log\psi_2 + \ldots \log\psi_{\mu-1},$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Setzt man

$$\frac{\mu}{\lambda}\chi_1 = \chi_3,$$

so ist also

$$\log F(\rho - \chi_3) - \log F(\rho) = \lambda \log \Psi(\rho, \chi_3),$$

wobei Ψ wieder endlich und continuirlich ist, wenn ρ und $\frac{\chi_3}{r}$ von der Ordnung der mittleren lebendigen Kraft eines Atoms sind, also $\frac{\lambda}{\mu}$ endlich ist. Es ist also

$$F(\rho - \chi_3) = F(\rho) \quad [\Psi(\rho, \chi_3)]^{\lambda}.$$

Betrachten wir jetzt ρ als constant und blos χ_3 als variabel und setzen

$$\rho - \chi_3 = \sigma,\ F(\rho) = C,\ \Psi(\rho, \rho - \sigma) = f(\sigma),$$

so geht die letzte Gleichung über in

$$F(\sigma) = C \quad [f(\sigma)]^{\lambda}$$

daher liefert die Formel (28)

$$\psi(\rho, \chi_1) = \left[\frac{f\left(\rho - \frac{\chi_1}{\lambda}\right)}{f(\rho)}\right]^{\lambda} = \left[1 - \frac{f'(\rho)}{f(\rho)} \cdot \frac{\chi_1}{\lambda}\right]^{\lambda} = e^{\frac{f'(\rho)}{f(\rho)}\chi_1}$$

und es ist, wenn man $\frac{f'(\rho)}{f(\rho)}$ mit h bezeichnet

$$dt_5 = C' e^{-h\chi_1} dx_1 dy_1 \ldots dz_r.$$

Ganz in derselben Weise kann auch die Zeit gefunden werden, während welcher gleichzeitig die Coordinaten der r Atome zwischen x_1 und $x_1 + dx_1 \ldots$ und ihre Geschwindigkeiten zwischen c_1 und $c_1 + dc_1 \ldots$ liegen. Sie ergibt sich gleich

$$C'' e^{-h\left(\chi_1 + \Sigma \frac{mc^2}{2}\right)} c_1^2 c_2^2 \ldots c_r^2\, dx_1\, dy_1 \ldots dc_r.$$

Diese Gleichung muss unter unserer Hypothese für jeden beliebigen in einer Gasmasse befindlichen Körper, daher auch

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

für die Gasmoleküle selbst gelten. In der That überzeugt man sich leicht, dass sie mit den in meiner Abhandlung „über das Wärmegleichgewicht mehratomiger Gasmoleküle“ gefundenen Formeln übereinstimmt. Wir gelangen also so in weit einfacherer Weise zu dem dort gefundenen. Da jedoch der Beweis, dass die im gegenwärtigen Abschnitte gemachte Hypothese bei warmen Körpern erfüllt, ja dass sie überhaupt erfüllbar ist, noch nicht geliefert ist, so habe ich in jener Abhandlung den weitläufigeren, aber von jeder Hypothese unabhängigen Weg eingeschlagen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1871

Band/Volume: 63_2

Autor(en)/Author(s): Boltzmann Ludwig

Artikel/Article: Einige allgemeine Sätze über Wärmegleichgewicht. 679-711