

Ueber
die kinetische Theorie
der
Joule'schen Erscheinung.

Verfasst und behufs Erlangung des Grades eines

Doctors der Physik

mit Genehmigung

Einer Hochverordneten physiko-mathematischen Facultät der Kaiserlichen Universität
in Dorpat

zur öffentlichen Vertheidigung bestimmt

von

Ladislaus Natanson.

Ordentliche Opponenten:

Cand. F. Heerwagen. — Prof. Dr. O. Staude. — Prof. Dr. A. v. Oettingen.

Dorpat.

Druck von C. Mattiesen.

1888.



1:1425

Druck von Neugebauer & Wittig in Leipzig.

Heute wissen wir freilich, dass in diesem Versuche dennoch eine Temperaturerniedrigung des Calorimeters stattfinden musste, die aber zu gering war (nach Sir W. Thomson, *Philosophical Transactions*, 1854, war sie nur $0,003^{\circ}$ C. gleich), um gemessen zu werden. Diese Abkühlung gehört jedoch einer wesentlich anderen Kategorie von Erscheinungen an, von welchen wir jetzt gänzlich absehen wollen, indem wir in sämtlichen weiter zu besprechenden Fällen vollkommene Gase voraussetzen werden.

Das zuletzt ausgesprochene Gesetz steht scheinbar im Widerspruche mit der Erfahrung, wonach Gase sich abkühlen, wenn sie sich ausdehnen; deshalb führte Joule einen Versuch aus, welchen zuerst Gay-Lussac angestellt hatte. Joule beschreibt ihn folgendermassen. „Ich brachte die Behälter und das Verbindungsstück in besondere Calorimeter. In das erste Gefäss wurden 2828 Kubikzoll trockener Luft hineingepresst, das zweite war leer. Nachdem der Hahn geöffnet wurde und Gleichgewicht sich hergestellt hatte, fand ich, das $2^{\circ},36$ F. Kälte per Pfund Wasser in demjenigen Behälter erzeugt wurden, aus welchem Luft ausströmte, während $2^{\circ},38$ Wärme in dem anderen und $0^{\circ},31$ Wärme in dem Verbindungsstück erzeugt wurden. Summirt man alle diese Aenderungen, so wird nahe Null erhalten. Ein kleiner Wärmeüberschuss rührt daher, dass sich kalte Luft beim Uebergange aus dem gefüllten Behälter in das Verbindungsstück etwas erwärmte, indem sie solche Theile des Apparates durchströmte, die sich nicht in Wasser befanden.“

Diese Erscheinung wollen wir zur Abkürzung die Joule'sche Erscheinung nennen.

2. Eine Erklärung für die Temperaturerniedrigung im gefüllten Behälter und die Temperaturerhöhung im evacuirten versuchten zuerst Clément und Desormes, indem sie dem Vacuum eine Temperatur und eine Wärmecapazität zuschrieben; eine Ansicht, die schon von Gay-Lussac bestritten wurde.

Das Gesetz der Erhaltung der Energie gestattet bekanntlich die Wärmewirkungen der adiabatischen Compression und Expansion vollständig zu erklären und ist die Grundlage einer strengen Theorie dieser Erscheinungen geworden. Die Joule'sche Erscheinung pflegt man nun in derselben Weise zu erklären. Indem ein Gasstrom zwischen den Behältern entsteht, wird kinetische Molar-energie erzeugt, folglich eine aequivalente Wärmemenge dem zurückbleibenden Gase entzogen. Im zweiten Behälter wird diese Energie wieder in Wärme verwandelt. Wenn auch diese Erklärung dem Princip nach richtig ist, so kann sie kaum als vollständig gelten. Weshalb z. B. die zur Erzeugung des Stromes erforderliche Energie eben den zurückbleibenden und nicht den durchgehenden Gasmolekeln entzogen wird, wird dadurch keineswegs genügend erklärt. Eine sehr einfache Ursache dafür ergibt sich aus der kinetischen Theorie der Gase, und die thermodynamische Theorie der Joule'schen Erscheinung findet dadurch eine vielleicht unerwartete Ergänzung.

Diese Erklärung ergibt sich aus dem von Clerk Maxwell in 1859 entdeckten Gesetze, welches die Vertheilung der Geschwindigkeiten auf einzelne Gasmolekeln betrifft. Dabei ist aber folgender Umstand von Bedeutung. In manchen Aufgaben der kinetischen Gastheorie beeinflusst das Maxwell'sche Gesetz lediglich die numerische Grösse der Coëfficienten; ohne das Resultat der

Rechnung wesentlich zu modificiren, erschwert es bedeutend die Ausführung derselben. In dem vorliegenden Falle spielt das Maxwell'sche Gesetz eine ganz andere und viel wichtigere Rolle, denn das Wesen der Erscheinung wird durch die Verschiedenheit der Geschwindigkeiten einzelner Molekeln bedingt.

3. Stellen wir uns ein Gefäss (*A*) vor, dessen Volumen wir mit *V* bezeichnen wollen. In demselben seien *N* Molekeln enthalten, die sich so bewegen sollen, dass die wahrscheinlichste Geschwindigkeit (diejenige, die unter den Gasmolekeln am häufigsten vorkommt) gleich *a* ist. Im übrigen soll das Gas so beschaffen sein, wie in der kinetischen Gastheorie gewöhnlich vorausgesetzt wird. Alsdann stellt bekanntlich mit grosser Annäherung

$$\frac{4N}{a^3\sqrt{\pi}} v^2 e^{-v^2/a^2} dv \quad (1)$$

die Zahl derjenigen Molekeln vor, deren Geschwindigkeit zwischen den Grenzen

$$v \text{ und } v + dv \quad (2)$$

enthalten ist. Von diesen Molekeln bewegt sich ein Theil, welcher zur Gesamtzahl im Verhältnisse

$$\frac{1}{2} \sin \theta d\theta : 1 \quad (3)$$

steht, in solcher Weise, dass die Bewegungsrichtung mit einer festen Geraden im Raume einen zwischen

$$\theta \text{ und } \theta + d\theta \quad (4)$$

enthaltenen Winkel einschliesst.

Wir setzen nun voraus, dass zur Zeit $t = 0$ ein unendlich kurzes Verbindungsrohr, dessen Querschnitt *S* heissen mag, zwischen dem Gefässe (*A*) und einem anderen (*B*) geöffnet wird; dass Gefäss *B* soll vollständig leer gewesen sein. Betrachten wir eine sehr kurze Zeitperiode τ , die mit dem Augenblicke der Oeffnung beginnt. Während dieser Zeit τ trifft eine gewisse Anzahl Molekeln die Fläche *S*. Je grösser die Geschwindigkeit einer Molekel ist und je näher ihre Bewegungsrichtung an eine auf *S* senkrechte Gerade, desto grösser ist offenbar für diese Molekel die Wahrscheinlichkeit während der Zeit τ die Fläche *S* zu erreichen. Alle Molekeln nämlich, die während der Zeit τ die Fläche *S* durchsetzten, hatten den Weg

$$v\tau,$$

oder einen kleineren, zurückzulegen, wo *v* die Geschwindigkeit der Molekel bedeutet; ist der Abstand einer Molekel von *S* in der Richtung ihrer Bewegung grösser als $v\tau$ im Augenblicke der Oeffnung gewesen, so war diese Molekel nicht mehr im Stande noch während der Zeit τ an die Fläche *S* anzulangen. Daraus folgt, dass in das Gefäss (*B*) vorzüglich die schnellsten Molekeln eindringen müssen, während unter den in (*A*) zurückgebliebenen diejenigen Molekeln, die keine bedeutende Geschwindigkeit hatten, jetzt häufiger als vorher vorkommen.

Diese Ueberlegung erklärt im Wesentlichen die Temperaturerhöhung in (*B*) und die Temperaturerniedrigung in (*A*).

Nach einer von Clausius in der Theorie der Wärmeleitung in Gasen gebrauchten Methode kann leicht bewiesen werden, dass die Fläche *S* während der Zeit τ von

$$\frac{S v \tau \cos \theta}{V} \frac{2N}{a^3 \sqrt{\pi}} v^2 e^{-v^2/a^2} \sin \theta dv d\theta \quad (5)$$

Molekeln getroffen wird, deren Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$, deren Einfallswinkel zwischen θ und $\theta + d\theta$ liegt.

Die Gesamtzahl der während der Zeit τ durch S hindurchgehenden Molekeln wird hieraus durch Integration zu

$$\frac{S \tau}{V} \frac{N a}{2 \sqrt{\pi}} \quad (6)$$

gefunden. Daraus ergibt sich Folgendes. Dass sich zwischen den hindurchgehenden Molekeln eine willkürlich gewählte Molekel mit der Geschwindigkeit v bis $v + dv$ bewegen und unter dem Winkel θ bis $\theta + d\theta$ die Fläche S erreichen wird, — dafür besteht die Wahrscheinlichkeit

$$\frac{4}{a^4} v^3 e^{-v^2/a^2} \sin \theta \cos \theta dv d\theta; \quad (7)$$

dagegen besteht die Wahrscheinlichkeit

$$\frac{2}{a^2 \sqrt{\pi}} v^2 e^{-v^2/a^2} \sin \theta dv d\theta \quad (8)$$

dafür, dass eine aus der Gasmasse willkürlich herausgegriffene Molekel eine Geschwindigkeit und einen Richtungswinkel haben wird, die zwischen denselben Grenzen liegen. Die Wahrscheinlichkeit, dass die Geschwindigkeit der Molekel zwischen v und $v + dv$ enthalten sein wird, ist in den beiden erwähnten Fällen durch

$$\frac{2}{a^4} v^3 e^{-v^2/a^2} dv \quad (9)$$

resp. durch

$$\frac{4}{a^3 \sqrt{\pi}} v^2 e^{-v^2/a^2} dv \quad (10)$$

auszudrücken. Solange die Geschwindigkeit einer Molekel kleiner ist als

$$\frac{2a}{\sqrt{\pi}}, \quad (11)$$

wird es wahrscheinlicher sein, eine solche in der Gasmasse als unter den heraustretenden Molekeln zu finden; das Umgekehrte gilt, wenn die Geschwindigkeit der Molekel grösser ist als (11). Unter den heraustretenden Molekeln ist nicht mehr a die am häufigsten vorkommende Geschwindigkeit, sondern $a\sqrt{3/2}$; der Mittelwerth der Geschwindigkeit ist nicht mehr $2a/\sqrt{\pi}$; er beträgt $3a\sqrt{\pi}/4$, ist also im Verhältnisse $3\pi/8$ grösser geworden.

In der angeführten Rechnung ist von den Zusammenstössen der Molekeln gänzlich abgesehen worden. Dieses Verfahren ist nach den von Maxwell entwickelten allgemeinen Sätzen vollkommen gerechtfertigt; auch den Zusammenstössen kann aber leicht Rechnung getragen werden, wozu wir eine von O. E. Meyer angegebene (*Die kinetische Theorie der Gase*, § 141) Methode anwenden wollen. Bezeichnet B die mittlere Anzahl von Stössen, von welchen eine mit der Geschwindigkeit v bis $v + dv$ herumfahrende Molekel in der Zeiteinheit getroffen wird, so treten aus einem Volumenelemente $dx dy dz$ in der Zeiteinheit

$$\frac{4N}{a^3 \sqrt{\pi}} B v^2 e^{-v^2/a^2} \frac{dx dy dz}{V} dv \quad (12)$$

Molekeln mit einer zwischen v und $v + dv$ enthaltenen Geschwindigkeit heraus. Betrachten wir ein Flächen-

element df , welches um r von $dx dy dz$ entfernt ist und dessen Normale mit r einen Winkel θ bildet. Von den Molekeln, die, ohne anzustossen, den Weg r oder einen längeren zurücklegen, trifft ein Bruchtheil, den wir gleich

$$\frac{df \cos \theta}{4\pi r^2} \quad (13)$$

zu setzen haben, das Element df . Die Zahl solcher Molekeln ist aber selbst nur ein Bruchtheil von (12), und zwar verhält sie sich zu (12) wie

$$e^{-Br/v} : 1. \quad (14)$$

Berücksichtigen wir dies und gehen noch zu sphärischen Coordinaten r, θ, φ über, so finden wir, dass.

$$\frac{N}{V} \frac{B}{a^3 \pi^{3/2}} v^2 e^{-v^2/a^2} e^{-Br/v} \sin \theta \cos \theta df dr d\varphi d\theta dv \quad (15)$$

Molekeln in der Zeiteinheit das Element df treffen, wobei die Geschwindigkeit der Molekeln, die ihre Richtung bestimmende Winkel und die Entfernung, aus welcher sie ankommen, sich bezüglich von v, θ, φ und r nur unendlich wenig unterscheiden. Integriert man nach r von 0 bis ∞ , nach φ zwischen 0 und 2π , so wird man auf früher gegebene Formeln geführt.

Die Formeln (9) und (10) können wir zur Berechnung der Mittelwerthe des Geschwindigkeitsquadrates benutzen. Man findet:

1) Mittelwerth des Quadrates der Geschwindigkeiten der in (A) vor dem Augenblicke der Oeffnung befindlichen Molekeln $\overline{v^2} = \frac{3}{2} a^2$.

2) Mittelwerth des Quadrates der Geschwindigkeiten der durch S hindurchgehenden Molekeln $\overline{v^2} = 2 a^2$.

Dieses Resultat betrifft selbstverständlich nur den ersten Augenblick der Erscheinung.

Die erste aus (A) heraustretende Gasschicht muss also eine absolute Temperatur haben, die $\frac{1}{3}$ mal grösser ist, als die absolute Temperatur des anfänglich vorhandenen Gases. Zugleich ist dies die höchste Temperatur, die in der Joule'schen Erscheinung überhaupt vorkommen kann. Nennen wir diese Maximaltemperatur T' und die anfängliche Temperatur T_0 , so gilt die Gleichung

$$T' = \frac{1}{3} T_0 \quad (16)$$

ganz allgemein, unabhängig von der Natur des Gases, von dem herrschenden Drucke, von der Grösse der Oeffnung u. s. w. Natürlich ist T' eine theoretische Fiction, die experimentell nicht beobachtet werden kann: folgende Gasschichten werden andere Temperaturen mit sich bringen und wir wollen später den weiteren Verlauf der Erscheinung näher untersuchen. Jedenfalls ist es interessant, das bisher Gewonnene mit dem Joule'schen Versuche zu vergleichen. Joule hat, wie oben angeführt, 2,20 Liter trockener Luft, die sich unter dem Drucke von 21,1 Atm. und bei 15° C. befand, auf beinahe das doppelte Volumen ausgedehnt. Aus der Erwärmung, die er beobachtete, ergibt sich, dass sich die Luft auf 84,2° C. erwärmt hätte, hätte sie Wärme dem Calorimeter nicht abgeben können. Diese Zahl müsste nach (16) 96° C. betragen.

Rechnen wir umgekehrt, wie gross die Temperaturänderung, die Joule wahrgenommen, hätte sein müssen, falls sich das übergetretene Luftquantum nach dem Gesetze (16) erwärmt hätte, so finden wir 2,71° F. anstatt 2,38° F.

4. Wir wollen jetzt die Joule'sche Erscheinung, und zwar in ihrer einfachsten Gestalt, näher untersuchen. Ein Gefäss, dessen Volumen gleich V sein mag, ist zur Zeit $t = 0$ mit einem Gase gefüllt, welches sich im Clerk-Maxwell'schen Zustande befindet. Die Anzahl der Molekeln sei N^0 , die wahrscheinlichste Geschwindigkeit soll α betragen. In dem Momente $t = 0$ wird das Gefäss durch eine Oeffnung, deren Querschnitt S heissen soll, mit einem unendlich grossen Raume in Verbindung gesetzt, welcher vollständig leer war, und welchen wir als auch später leer betrachten dürfen.

Zunächst handelt es sich um Feststellung desjenigen Vertheilungsgesetzes, welches an die Stelle des Clerk-Maxwell'schen Gesetzes für diejenigen Molekeln tritt, die zu einer beliebigen Zeit t im Gefässe noch zurückgeblieben sind.

[Wenn der Ausfluss begonnen hat, kann offenbar das Maxwell'sche Gesetz nicht mehr bestehen; denn die Wahrscheinlichkeit, das Gefäss zu verlassen, ist verschieden für Molekeln, die verschiedene Geschwindigkeiten haben.]

Befinden sich zur Zeit t in unserem Gefässe $N_{v,\theta}$ Molekeln, die sich mit einer zwischen v und $v + dv$ enthaltenen Geschwindigkeit bewegen, und deren Bewegungsrichtung mit einer auf S senkrechten, nach aussen errichteten Geraden einen zwischen θ und $\theta + d\theta$ enthaltenen Winkel einschliesst, so müssen, wie auch $N_{v,\theta}$ von v und θ abhängen mag, während der zwischen t und $t + dt$ verfliessenden Zeit

$$\frac{Sv \cos \theta}{V} N_{v,\theta} dt \quad (1)$$

Molekeln der betrachteten Kategorie das Gefäss verlassen. Danach haben wir

$$\frac{Sv \cos \theta}{V} N_{v,\theta} dt = - dN_{v,\theta} \quad (2)$$

zu setzen, woraus sich

$$N_{v,\theta} = N_{v,\theta}^0 \cdot e^{-Svt \cos \theta / V} \quad (3)$$

ergiebt; $N_{v,\theta}^0$ bedeutet den Werth, welchen $N_{v,\theta}$ zur Zeit $t = 0$ hatte. Da nach unserer Voraussetzung in diesem Augenblicke unter den Gasmolekeln das Clerk-Maxwell'sche Gesetz herrschte, so ist

$$N_{v,\theta} = \frac{2N^0}{a^3 \sqrt{\pi}} v^2 e^{-v^2/a^2} e^{-Svt \cos \theta / V} \sin \theta dv d\theta; \quad (A)$$

und dies ist das gesuchte Gesetz. Noch eine andere Herleitung des Gesetzes (A) wollen wir erwähnen. In dem Augenblicke $t = 0$ waren $N_{v,\theta}^0$ Molekeln, deren Geschwindigkeit und Bewegungsrichtung wie oben definiert sind, zugegen. Während eines sehr kurzen Zeitraumes τ , welcher dem Augenblicke $t = 0$ folgt, treten aus dem Gefässe

$$\frac{Sv\tau \cos \theta}{V} N_{v,\theta}^0$$

derartige Molekeln heraus, so dass zur Zeit $t = \tau$ nicht mehr $N_{v,\theta}^0$, sondern

$$N_{v,\theta}^0 \left(1 - \frac{Sv\tau \cos \theta}{V} \right)$$

in dem Volumen V sich befinden. Während eines zweiten Zeitraumes τ , d. h. von $t = \tau$ bis $t = 2\tau$ treten

$$\frac{Sv\tau \cos \theta}{V} N_{v,\theta}^0 \left(1 - \frac{Sv\tau \cos \theta}{V}\right)$$

Molekeln der betrachteten Kategorie heraus; es bleiben daher zur Zeit $t = 2\tau$

$$N_{v,\theta}^0 \left(1 - \frac{Sv\tau \cos \theta}{V}\right)^2.$$

Ist bereits der Zeitraum $t = n\tau$ verflossen, so sind in Gefässe

$$N_{v,\theta} = N_{v,\theta}^0 \left(1 - \frac{Sv\tau \cos \theta}{V}\right)^n$$

Molekeln der betrachteten Kategorie zurückgeblieben; da aber $\tau = t/n$ ist und n beliebig gross werden kann, so ist

$$N_{v,\theta} = N_{v,\theta}^0 e^{-Sv\tau \cos \theta / V},$$

woraus sich unmittelbar (A) ergibt.

Dieses Gesetz könnte unrichtig werden, wenn die Zahl der Molekeln, die während sehr kurzer Zeiträume austreten, mit der Zahl der überhaupt vorhandenen vergleichbar wäre; wenn z. B. das Verhältniss V/S sehr klein werden sollte. Derartige Fälle sollen jedoch aus der Betrachtung ausgeschlossen werden.

Ueber das Gesetz (A) ist noch Folgendes zu bemerken. Als wir die Zahl der Molekeln, die während der Zeit τ die Fläche S mit einer zwischen v und $v + dv$ enthaltenen Geschwindigkeit und unter einem zwischen θ und $\theta + d\theta$ enthaltenen Winkel durchgehen, gleich

$$\frac{Sv\tau \cos \theta}{V} N_{v,\theta}$$

setzten, ist stillschweigend angenommen worden, dass hierin $\cos \theta$ positiv, und θ zwischen 0 und $\pi/2$ enthalten ist. Das Gesetz (A) betrifft also diejenigen Molekeln, die sich augenblicklich zur Fläche S hinbewegen, also nur die Hälfte der gesammten Anzahl. Beachtet man indessen, dass die

$$\frac{Sv\tau \cos \theta}{V} N_{v,\theta}$$

Molekeln, anstatt von einer Wand zurückzuprallen und damit in die Kategorie der von der Fläche S sich entfernenden zu treten, das Gefäss V vollständig verlassen, so kann man in analoger Weise beweisen, dass unter denjenigen Molekeln, die sich von der Fläche S entfernen, immer

$$\frac{2N^0}{a^3 \sqrt{\pi}} v^2 e^{-v^2/a^2} e^{+Sv\tau \cos \theta / V} \sin \theta \, dv \, d\theta \quad (B)$$

Molekeln vorkommen, die eine zwischen v und $v + dv$ enthaltene Geschwindigkeit, einen (wie früher gemessenen) zwischen θ und $\theta + d\theta$ enthaltenen Richtungswinkel haben. In (B) ist das Vertheilungsgesetz für die zweite Hälfte der Gesamtzahl gegeben. Wo dasselbe in Anwendung zu bringen ist, hat man nach θ

in (A) zwischen den Grenzen 0 und $\pi/2$

in (B) zwischen den Grenzen $\pi/2$ und π

zu integrieren. Anstatt dessen kann in dem weiter unten behandelten Falle die Integration nur in (A) ausgeführt werden, wenn das schliessliche Resultat derselben mit 2 multiplicirt wird.

5 Das gefundene Gesetz wollen wir jetzt auf verschiedene Fragen anwenden, die sich auf die in § 4 de-

finirte Erscheinung beziehen. Zunächst machen wir uns an die Aufgabe, die Zahl der Molekeln zu bestimmen, die zur Zeit t im Gefässe geblieben sind. Diese Zahl ist

$$N = \frac{4N^0}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \int_0^\infty \int_0^{\pi/2} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} e^{-Sv t \cos \theta / V} \sin \theta \, dv \, d\theta \quad (1)$$

oder auch

$$N = \frac{4N^0}{\alpha^3 \sqrt{\pi}} \frac{V}{St} J_1, \quad (2)$$

worin

$$J_1 = \int_0^\infty v e^{-v^2/\alpha^2} (1 - e^{-2hv/\alpha}) \, dv \quad (3)$$

und

$$h = \frac{S\alpha t}{2V} \quad (4)$$

gesetzt sind. Integriert man J_1 , so weit es möglich ist, so wird erhalten

$$J_1 = \alpha^2 h e^{h^2} \int_h^\infty e^{-x^2} \, dx, \quad (5)$$

so dass sich

$$N = N^0 \frac{2e^{h^2}}{V\pi h} \int_h^\infty e^{-x^2} \, dx \quad (6)$$

ergiebt. Die Grösse h , wie aus Gl. (4) ersichtlich, ist der Zeit t proportional und von der Dimension Null. Die Gleichung (6) hat also die Bedeutung eines Gesetzes (von bemerkenswerther Form), welches angiebt, wie sich die Zahl der Molekeln im Gefässe mit der Zeit ändert. Ist $t = 0$, also $h = 0$, so folgt

$$N = N^0. \quad (7)$$

Je grösser der Werth von t , um so mehr nähert sich N der Null, und für $t = \infty$ wird $h = \infty$, $N = 0$.

[In der Folge werden wir öfters Gelegenheit haben Grenzwerthe solcher, aus h , e^{h^2} und $\int_h^\infty e^{-x^2} \, dx$ zusammengesetzter Ausdrücke erkennen zu müssen. Deshalb wollen wir gleich hier einige darauf bezügliche Sätze zusammenstellen. Bei unendlich wachsendem h nähern sich folgende Ausdrücke folgenden Grenzwertthen:

$$\text{Lim} \left[h^n \int_h^\infty e^{-x^2} \, dx \right] = 0,$$

wo $n = 1, 2, 3, \dots$ ist. Ferner

$$\text{Lim} \left[e^{h^2} \int_h^\infty e^{-x^2} \, dx \right] = 0$$

$$\text{Lim} \left[h e^{h^2} \int_h^\infty e^{-x^2} \, dx \right] = \frac{1}{2}$$

$$\text{Lim} \left[h^2 e^{h^2} \int_h^\infty e^{-x^2} \, dx \right] = \infty$$

$$\text{Lim} \left[h (1 - 2 h e^{h^2} \int_h^\infty e^{-x^2} \, dx) \right] = 0$$

$$\text{Lim} \left[h^2 (1 - 2 h e^{h^2} \int_h^\infty e^{-x^2} \, dx) \right] = \frac{1}{2}.$$

Alle diese Sätze können leicht bewiesen werden.]

Um von der in (6) vorkommenden Function ein anschauliches Bild zu gewinnen, habe ich folgendes Beispiel berechnet. Das Volumen V sei $11 = 10^3$ ccm. gleich. Es wird mit Luft bei 0° C gefüllt; alsdann ist a nahe gleich $4 \cdot 10^4$ cm. sec.⁻¹ (genauer $3,96 \cdot 10^4$). Eine Oeffnung, deren Querschnitt S 1 qcm. beträgt, wird den Molekeln in ein unendlich ausgedehntes Vacuum geboten.

Als dann fließt das Gas in folgender Weise aus dem Gefäße:

$t = 0$ (Öffnungsmoment)	$N = N^{\circ}$
$t = \frac{1}{200}$ Sec.	$N = 0,896 N^{\circ}$
$t = \frac{1}{100}$ Sec.	$N = 0,809 N^{\circ}$
$t = \frac{1}{50}$ Sec.	$N = 0,427 N^{\circ}$
$t = \frac{1}{10}$ Sec.	$N = 0,255 N^{\circ}$
$t = \frac{1}{2}$ Sec.	$N = 0,056 N^{\circ}$
$t = 1$ Sec.	$N = 0,028 N^{\circ}$
$t = \infty$	$N = 0.$

Man sieht, dass derartige Ergebnisse der kinetischen Gastheorie durch geeignete Versuche geprüft werden könnten.

Die Maxwell'sche Formel für die Wahrscheinlichkeit einer Geschwindigkeit und eines Richtungswinkels kann jetzt in der allgemeinen Gestalt

$$\frac{e^{-h^2}}{\alpha^3 \int_h^{\infty} e^{-x^2} dx} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} e^{-Svt \cos \theta / V} \sin \theta dv d\theta, \quad (8)$$

die für jede beliebige Zeit gilt, geschrieben werden. Für $t = 0$ geht sie in die Maxwell'sche [(8), § 3] über.

Suchen wir umgekehrt, wie viele Molekeln aus unserem Behälter bereits ausgetreten sind, so finden wir diese Zahl aus der Gleichung

$$n = N^{\circ} \left(1 - \frac{2}{V\pi} e^{h^2} \int_h^{\infty} e^{-x^2} dx \right). \quad (9)$$

6. Wir wollen jetzt die Temperatur, oder das mittlere Quadrat der Geschwindigkeiten der zurückgebliebenen

benen und der herausgetretenen Molekeln zu bestimmen suchen. Wir haben hier abermals das Gesetz (A) anzuwenden. Ist a das Quadrat der Geschwindigkeiten der zurückgebliebenen Molekeln, so ist

$$a = \frac{\int_0^{\infty} \int_0^{\pi/2} v^4 e^{-v^2/\alpha^2} e^{-Svt \cos \theta / V} \sin \theta dv d\theta}{\int_0^{\infty} \int_0^{\pi/2} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} e^{-Svt \cos \theta / V} \sin \theta dv d\theta} = \frac{\int_0^{\infty} v^3 e^{-v^2/\alpha^2} (1 - e^{-2hv/\alpha}) dv}{\int_0^{\infty} v e^{-v^2/\alpha^2} (1 - e^{-2hv/\alpha}) dv}. \quad (1)$$

Der Nenner ist schon aus § 5 bekannt; der Zähler liefert

$$\frac{\alpha^4}{2} \left[3 h e^{h^2} \left(1 + \frac{2}{3} h^2 \right) \int_h^{\infty} e^{-x^2} dx - h^2 \right], \quad (2)$$

wodurch a gleich

$$a = \alpha^2 \left[\frac{3}{2} + h^2 - \frac{h e^{-h^2}}{2 \int_h^{\infty} e^{-x^2} dx} \right] \quad (3)$$

gefunden wird. Eine kürzere Rechnung (die auch weiter unten Anwendung finden soll) besteht im Folgenden. Bezeichnet $f(v)$ eine Function von v , die der Bedingung genügt, dass der Ausdruck $v^2 e^{-v^2/\alpha^2} f(v)$ bei $v = 0$ und bei $v = \infty$ verschwindet, übrigens aber beliebig beschaffen ist, so hat man

$$\frac{\int_0^{\infty} v^3 e^{-v^2/\alpha^2} f(v) dv}{\int_0^{\infty} v e^{-v^2/\alpha^2} f(v) dv} = \alpha^2 \left[1 + \frac{1}{2} \frac{\int_0^{\infty} v^2 e^{-v^2/\alpha^2} f(v) dv}{\int_0^{\infty} v e^{-v^2/\alpha^2} f(v) dv} \right]$$

Benutzen wir dies zur Berechnung von a , so haben wir $\int_0^\infty v^2 e^{-v^2/a^2} e^{-2hv/a} dv$ zu finden; dieses Integral beträgt

$$\frac{\alpha^3}{2} e^{-h^2} \left[(1 + 2h^2) \int_h^\infty e^{-x^2} dx - h e^{-h^2} \right];$$

und übereinstimmend mit (3) wird hieraus

$$a = \alpha^2 \left[1 + \frac{(1 + 2h^2) \int_h^\infty e^{-x^2} dx - h e^{-h^2}}{2 \int_h^\infty e^{-x^2} dx} \right] \quad (4)$$

gefunden. Bei $t = 0$, $h = 0$ liefert diese Formel

$$a = \frac{3}{2} \alpha^2, \quad (5)$$

wie zu erwarten war. Schon in § 3 diente die Grösse $\frac{3}{2} \alpha^2$ als Mass der Anfangstemperatur des Gases. Für $t = \infty$, $h = \infty$, folgt aus (4)

$$a = \alpha^2, \quad (6)$$

denn

$$\text{Lim} \left[\frac{(1 + 2h^2) \int_h^\infty e^{-x^2} dx - h e^{-h^2}}{2 \int_h^\infty e^{-x^2} dx} \right]$$

ist bei $h = \infty$ gleich

$$\text{Lim} \left[1 - 2h e^{h^2} \int_h^\infty e^{-x^2} dx \right]_{h=\infty} = 0.$$

Wir bezeichnen nun $\frac{3}{2} \alpha^2$ mit a_0 und haben alsdann für das in § 5 vorausgesetzte Beispiel, worin $S = 1$ qcm.,

$V = 10^3$ ccm., $a = 4.10^4$ cm. sec.⁻¹ angenommen worden ist, folgende Werthe von a :

$$\begin{aligned} t = 0 & \dots \dots \dots a = a_0 \\ t = \frac{1}{200} \text{ Sec.} & \dots \dots \dots a = 0,97 a_0 \\ t = \frac{1}{100} \text{ Sec.} & \dots \dots \dots a = 0,93 a_0 \\ t = \frac{1}{50} \text{ Sec.} & \dots \dots \dots a = 0,78 a_0 \\ t = \frac{1}{10} \text{ Sec.} & \dots \dots \dots a = 0,72 a_0 \\ t = \frac{1}{2} \text{ Sec.} & \dots \dots \dots a = 0,68 a_0 \\ t = \infty & \dots \dots \dots a = 0,67 a_0. \end{aligned}$$

7. Es bleibt noch übrig das mittlere Quadrat der Geschwindigkeit für Molekeln, die zur Zeit t ausströmen, zu ermitteln. Diese Grösse soll b heissen. Sie wird aus der Gleichung

$$\begin{aligned} b &= \frac{\int_0^\infty \int_0^{\pi/2} v^5 e^{-v^2/a^2} e^{-Svt \cos \theta/V} \sin \theta \cos \theta dv d\theta}{\int_0^\infty \int_0^{\pi/2} v^3 e^{-v^2/a^2} e^{-Svt \cos \theta/V} \sin \theta \cos \theta dv d\theta} = \\ &= \frac{\int_0^\infty v^3 e^{-v^2/a^2} \left[1 - (1 + 2h \frac{v}{a}) e^{-2hv/a} \right] dv}{\int_0^\infty v e^{-v^2/a^2} \left[1 - (1 + 2h \frac{v}{a}) e^{-2hv/a} \right] dv} \quad (1) \end{aligned}$$

gefunden und kann am bequemsten nach der in § 6 angegebenen Identität ausgerechnet werden. Da nämlich $[1 - (1 + 2h v/a) e^{-2hv/a}]$ den dort erwähnten Bedingungen genügt, so ist

$$b = \alpha^2 \left[1 + \frac{\int_0^\infty v^3 e^{-v^2/a^2} e^{-2hv/a} dv}{\frac{\alpha^2}{2h^2} \int_0^\infty v e^{-v^2/a^2} (1 - e^{-2hv/a}) dv - \frac{a}{h} \int_0^\infty v^2 e^{-v^2/a^2} e^{-2hv/a} dv} \right] \quad (2)$$

Sämmtliche Integrale, die hier vorkommen, sind bereits berechnet; setzt man deren Werthe ein, so erhält man

$$b = \alpha^2 \left[1 + \frac{1 + h^2 - 3he^{h^2} \left(1 + \frac{2}{3} h^2\right) \int_h^\infty e^{-x^2} dx}{1 - 2he^{h^2} \int_h^\infty e^{-x^2} dx} \right], \quad (3)$$

oder auch

$$b = 2\alpha^2 \left[1 + \frac{h - e^{h^2} (1 + 2h^2) \int_h^\infty e^{-x^2} dx}{2 \left(1 - 2he^{h^2} \int_h^\infty e^{-x^2} dx\right)} \right]. \quad (4)$$

Für $t = 0$, $h = 0$ folgt

$$b = 2\alpha^2 \quad (5)$$

in Uebereinstimmung mit der vorläufigen Rechnung, die in § 3 angestellt ist. Um b für $t = \infty$, $h = \infty$ zu finden, bemerken wir, dass der Ausdruck

$$\frac{h^2 e^{-h^2} - h (1 + 2h^2) \int_h^\infty e^{-x^2} dx}{e^{-h^2} - 2h \int_h^\infty e^{-x^2} dx},$$

welcher in (4) vorkommt, denselben Werth für $h = \infty$ annimmt, als

$$\begin{aligned} & \frac{(1 + 6h^2) \int_h^\infty e^{-x^2} dx - 3he^{-h^2}}{2 \int_h^\infty e^{-x^2} dx} = \\ & = \frac{he^{h^2} \int_h^\infty e^{-x^2} dx - 3h^2 \left(1 - 2he^{h^2} \int_h^\infty e^{-x^2} dx\right)}{2he^{h^2} \int_h^\infty e^{-x^2} dx}; \end{aligned}$$

und es resultirt dafür der Grenzwert -1 mit Hinsicht auf die in § 5 angeführten Sätze. Für $t = \infty$ wird also

$$b = \alpha^2 \quad (6)$$

gefunden.

Wir haben folgende Gesetze der Temperaturänderung in der (betrachteten Form der) Joule'schen Erscheinung gefunden. Die absolute Temperatur T der im Gefässe zurückbleibenden Gasmenge sinkt mit der Zeit von der Temperatur T_0 des anfänglich vorhandenen Gases bis auf die äusserste Grenze $\frac{2}{3} T_0$ herab, und zwar nach dem Gesetze

$$T = T_0 \left[1 + \frac{2}{3} \frac{h^2 \int_h^\infty e^{-x^2} dx - \frac{h}{2} e^{-h^2}}{\int_h^\infty e^{-x^2} dx} \right].$$

Die absolute Temperatur T' einer aus dem Gefässe entweichenden Gasschicht steigt dagegen im ersten Augenblicke der Erscheinung auf $\frac{4}{3} T_0$ und nimmt im weiteren Verlaufe derselben von diesem Maximum bis auf das Minimum $\frac{2}{3} T_0$ beständig ab. Das Gesetz dieser Abnahme ist durch

$$T' = 2T_0 \left[1 + \frac{h - e^{h^2} (1 + 2h^2) \int_h^\infty e^{-x^2} dx}{2 \left(1 - 2he^{h^2} \int_h^\infty e^{-x^2} dx\right)} \right]$$

gegeben. In diesen Formeln hat h die Bedeutung $Sat/2V$.

8. Hätten wir vorausgesetzt, dass sämmtliche unsere Gasmolekeln mit ein und derselben Geschwindigkeit v sich bewegen, so wäre für jede Molekel die Wahrscheinlichkeit an S anzulangen nur von θ abhängig gewesen;

wir hätten dann das mittlere Quadrat der Geschwindigkeiten sowohl der durchgegangenen, als der zurückgebliebenen Molekeln offenbar v^2 gleich gefunden. In einem derartigen Gase könnte also die Joule'sche Erscheinung gar nicht zu Stande kommen.

Ein berühmter Physiker, Hr. G. A. Hirn, hat sich darauf gegründet, um gegen die kinetische Gastheorie Einwendungen zu erheben (in mehreren Schriften, besonders aber in: *La Cinétique moderne et le Dynamisme de l'avenir; Mémoires de l'Académie royale de Belgique*, XLVI). Da Hr. Hirn in diesen Abhandlungen nur den Beweis lieferte (ohne das Maxwell'sche Gesetz zu beachten), dass in der obigen Voraussetzung, wonach alle Molekeln gleiche Geschwindigkeiten hätten, die Joule'sche Erscheinung unerklärbar sei, so habe ich darauf hingewiesen (*Comptes Rendus*, 16. Juillet 1888), dass gerade durch das Maxwell'sche Gesetz diese Erscheinung volle Erklärung findet und sogar als experimentelle Stütze für dasselbe betrachtet werden könnte. In der Antwort, mit welcher Hr. Hirn meine Bemerkungen begleitete (*Comptes Rendus*, 16. Juillet 1888), hat er die Uebereinstimmung des Maxwell'schen Gesetzes mit der Joule'schen Erscheinung zugegeben; die gesammte Maxwell'sche Anschauung aber, wonach neben den kleinsten, die grössten Geschwindigkeiten der Molekeln vorkommen können, und der in stetem Wechsel begriffene Zustand des Gases nur dem Zufall unterworfen ist, hält Hr. Hirn für unannehmbar und unmöglich.

9. Die Expansion der Gase in ein Vacuum haben wir bis jetzt in der Voraussetzung behandelt, dass wäh-

rend des Processes das anfängliche Volumen ungeändert bleibt. Diesen Vorgang könnte man „Expansion bei constantem Volumen“ nennen. Die Expansion bei constantem Druck wurde von Graham (*Philosophical Transactions*, 1846, part IV, p. 573) annähernd realisiert und führt seitdem, wenigstens wenn der Querschnitt der Oeffnung klein ist, den Namen Effusion. Ohne eine kinetische Theorie der Effusion zu versuchen, möchte ich hier in Kürze den Zusammenhang dieser Vorgänge mit den oben untersuchten besprechen.

Betrachten wir die Expansion bei constantem Volumen. Ist S ausserordentlich klein gegen V , so kann bei nicht allzugrossen Werthen von t die Grösse $h = Sat/2V$ sehr kleine Werthe haben. Alsdann wollen wir die Grössen

$$e^{h^2} = 1 + \frac{h^2}{1} + \frac{h^4}{1 \cdot 2} + \dots \quad (1)$$

$$\frac{2}{V\pi} \int_h^\infty e^{-x^2} dx = 1 - \frac{2}{V\pi} \left(h - \frac{h^3}{3} + \frac{1}{1 \cdot 2} \frac{h^5}{5} - \dots \right) \quad (2)$$

mit den ersten Gliedern der Reihenentwickelungen ersetzen. Die Gleichung (9) in § 5 geht dann über in

$$n = \frac{N^\circ}{V} \frac{Sat}{V\pi}. \quad (3)$$

Bekanntlich ist a bei gegebener Temperatur der Quadratwurzel der Gasdichte umgekehrt proportional. Ist der Anfangsdruck gegeben und für sämtliche zu vergleichende Fälle constant, so hat auch N°/V eine constante Grösse. Die in ein unbegrenztes Vacuum aus einem Behälter von constantem Volumen ausströmende

Gasmenge ändert sich also caeteris paribus der Quadratwurzel der Gasdichte umgekehrt proportional. Dies gilt jedoch nur bei sehr kleinen Werthen des Verhältnisses S/V und nur in den ersten Momenten der Erscheinung. Graham hat nun verschiedene Vorgänge untersucht, die z. Th. diesem Falle entsprechen, öfters jedoch der Expansion unter constantem Drucke sich nähern. Die Gesetze derselben können aus der allgemeinen Differentialgleichung (2) in § 4 abgeleitet werden, worin jetzt V als veränderlich, jedoch N/V als constant zu betrachten ist. Die Zahl während der Zeit t in das Vacuum hindurchgegangenen Molekeln findet man gleich

$$N^{\circ} \left(1 - \frac{S a t}{2 V_0 \sqrt{V \pi}} \right), \quad (4)$$

worin V_0 das anfängliche Volumen bedeutet, und die übrigen Bezeichnungen mit den früheren übereinstimmen. Daraus folgt die Effusionszeit zu

$$\frac{V_0}{S} \frac{2 \sqrt{V \pi}}{a}. \quad (5)$$

Setzen wir hierin $a = C \sqrt{T/\rho}$, wo C eine Constante, T die absolute Temperatur und ρ die Gasdichte bedeuten, so sehen wir, dass die Effusionszeit 1) mit der Quadratwurzel aus der Gasdichte direct und 2) mit der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur umgekehrt proportional sich ändert. Graham hat bekanntlich sowohl das erste (*Philosophical Transactions*, 1846, part IV, p. 579) wie das zweite Gesetz (*ibidem*, p. 590) experimentell entdeckt.

Unsere Gleichung

$$\vartheta = \frac{V_0}{S} \frac{2 \sqrt{V \pi}}{a}$$

(worin ϑ die Effusionszeit bezeichnet) gestattet aber noch einen Schritt weiter zu gehen. Graham führt z. B. folgenden Versuch an (l. c. p. 576). Aus einem Behälter, welcher 227 Kubikzoll Inhalt hatte, ging Luft in eine beständig wirkende Luftpumpe über; sie wurde durch Wasser ersetzt, welches unter Atmosphärendrucke in das Gefäss stieg. Die Temperatur der Luft war 59° F., die Effusionszeit wurde zu 495 Sec. beobachtet. Wir können hier den Druck als constant voraussetzen und unsere Gleichung zur Berechnung von S , der Grösse der Oeffnung, benutzen. Aus

$$\begin{aligned} \vartheta &= 495 \text{ Sec.}; \quad a \text{ (bei } 15^{\circ} \text{ C.)} = 4,0675 \cdot 10^4 \text{ cm. sec.}^{-1}; \\ &V_0 = 3719,8 \text{ cm.}^3 \end{aligned}$$

ergibt sich $S = 0,000655 \text{ cm.}^2$; der Halbmesser dieser runden Oeffnung soll also 0,0144 cm. betragen haben. Graham sagt nur, dass die Oeffnung mit unbewaffnetem Auge kaum zu sehen war. In einem zweiten derartigen Falle giebt Graham an:

$$\begin{aligned} \vartheta &= 2852 \text{ Sec.}; \quad \text{Temperatur der Luft: } 63^{\circ},3 \text{ F.}; \\ &V_0 = 227 \text{ Kubikzoll} \end{aligned}$$

(l. c. p. 578). Daraus wird $S = 0,000113 \text{ cm.}^2$ gefunden. Diese Oeffnung war dreieckig; jede Seite war also etwa 0,0114 cm. gross. Diese Ergebnisse sind nur geeignet zu zeigen, dass unsere Formel die darin vorkommenden Grössen ihrer Ordnung nach richtig verbindet. Auf p. 584 der Graham'schen Abhandlung finden sich aber Versuche verzeichnet, die eine strengere Prüfung unserer

Gleichung zulassen. Da diese Versuche unter wesentlich gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, so will ich nur ein Beispiel anführen. V_0 ist gleich 65 Kubikzoll; die Oeffnung hatte $1/260$ Zoll im Durchmesser; die Temperatur war $63,5^\circ$ F., die Effusionszeit — 869,5 Secunden. Aus $V_0 = 1065,15 \text{ cm.}^3$; $S = 0,00007496 \text{ cm.}^2$; $a = 4,0868 \cdot 10^4 \text{ cm. sec.}^{-1}$ wird $\vartheta = 1230$ Secunden gefunden, während der Versuch 869,5 Secunden ergab. In den Bedingungen des Versuches, die nur annähernd den theoretisch vorausgesetzten entsprechen, konnte keine bessere Uebereinstimmung erwartet werden. Dass für andere Gase als Luft die Formel ebenfalls mit den Versuchen stimmen muss, ergibt sich schon aus unseren oben gemachten Bemerkungen.

Indessen scheint mir die kinetische Theorie der Effusion noch gewisse Schwierigkeiten zu bieten, wie z. B. aus dem Meinungsaustausche der Herren Ostwald und O. E. Meyer darüber (*Zeitschrift für physikalische Chemie*, II, 81, 340, 342) erhellt.

Thesen.

1. Die Erscheinungen der Diffusion, der Effusion, der inneren und äusseren Reibung, die Lösungs- und Verdampfungsvorgänge, die Schwierigkeit, chemisch reine Substanzen darzustellen, — beweisen das Bestreben des Stoffes, stets wahrscheinlichere Zustände anzunehmen.
2. Polarisirtes Licht ist eine Form der Energie, die mehr geordnet ist, als gewöhnliches.

Absorption und Diffusion des Lichtes spielen in der Optik die Rolle positiver Compensationsvorgänge.
3. Zur Förderung der Theorie der Spektralerscheinungen, zumal der Emissionsspektren, dürften der zweite Hauptsatz der Thermodynamik und die damit zusammenhängenden Sätze wesentlich beitragen.
4. Man wird chemische Kräfte und chemische Reactionen theoretisch erforscht haben, wenn man die Wahrscheinlichkeit eines jeden Zustandes der Materie zu berechnen versteht.

5. Das Princip, dass Stoff und Energie das Bestreben haben, stets wahrscheinlichere Zustände anzunehmen, ist ein Naturgesetz.
6. Die von Maxwell in die Moleculartheorie eingeführte Methode wird, wie grossartig sie auch ist, durch eine andere, noch allgemeinere und zugleich reellere Methode ersetzt werden müssen.