

## 91. Bemerkungen zum Virialtheorem.

Von H. A. Lorentz in Leiden.

### I. Der Virialsatz in der Gastheorie.

§ 1. Bekanntlich wird in der kinetischen Molekulartheorie für die Ableitung der Zustandsgleichung oft die von Clausius herrührende Beziehung zwischen dem sogenannten Virial der Kräfte und der kinetischen Energie des Molekülsystems benutzt.<sup>1)</sup> Zu den Schlüssen, die sich daraus ergeben, kann man indes auch auf einem anderen, und zwar auf einem sehr naheliegenden Wege gelangen. Da ich diese Methode in der Literatur nicht erwähnt finde, so erlaube ich mir, dieselbe hier kurz zu entwickeln, obgleich Prof. Boltzmann gewiß nichts Neues darin finden wird.

Bezeichnet man für ein System materieller Punkte die Massen mit  $m$ , die rechtwinkligen Koordinaten mit  $x, y, z$ , die Kraftkomponenten mit  $X, Y, Z$  und die kinetische Energie mit  $\mathfrak{E}$ , so lautet der Virialsatz:

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} \sum (xX + yY + zZ) &= \\ -\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \sum m \left( x \frac{dx}{dt} + y \frac{dy}{dt} + z \frac{dz}{dt} \right) + \mathfrak{E}, \end{aligned}$$

oder, wenn  $r$  die Entfernung eines Punktes vom Koordinatenursprung bedeutet,

$$(1) \quad -\frac{1}{2} \sum (xX + yY + zZ) = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \sum m r^2 + \mathfrak{E}.$$

Diese Gleichungen, in welchen die Summen sich über sämtliche Punkte des Systems erstrecken, vereinfachen sich, wenn man es mit einer stationären Bewegung zu tun hat. Es verschwindet dann das erste Glied rechts und es wird

$$(2) \quad -\frac{1}{2} \sum (xX + yY + zZ) = \mathfrak{E}.$$

1) Van der Waals, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, Kapitel II; Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie, Abschnitt V.

Den Wert des links stehenden Ausdrucks, des Virials, erhält man am leichtesten, wenn man denselben auffaßt als die mit  $-1/2\epsilon$  multiplizierte Arbeit der Kräfte bei den Verrückungen

$$\delta x = \epsilon x, \quad \delta y = \epsilon y, \quad \delta z = \epsilon z$$

( $\epsilon$  unendlich kleine Konstante), d. h. bei einer in allen Richtungen gleichen Dilatation. Ist z. B. die Oberfläche eines Körpers vom Volumen  $v$  einem normalen Druck ausgesetzt, der pro Flächeneinheit die an allen Stellen gleiche Größe  $p$  hat, dann hat man die Arbeit dieses Druckes bei einer Volumenzunahme  $3\epsilon v$  mit  $-1/2\epsilon$  zu multiplizieren. Das Resultat ist  $\frac{3}{2}pv$  und es ergibt sich daher, wenn man von den inneren Kräften absieht und für die kinetische Energie pro Volumeneinheit  $T$  schreibt, die bekannte Formel

$$(3) \quad p = \frac{2}{3} T.$$

Im allgemeinen sind auch die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen zu berücksichtigen. Wenn z. B. zwischen zwei um  $r$  voneinander entfernten materiellen Punkten längs der Verbindungslinie die gleichen und entgegengesetzten Kräfte  $R$  wirken, wobei eine Abstoßung positiv heißen möge, dann ist das Virial der inneren Kräfte

$$-\frac{1}{2} \sum r R.$$

Jedes Paar von materiellen Punkten liefert ein Glied zu dieser Summe.

Es möge noch daran erinnert werden, daß die Gleichung (2) nicht bloß für ein System materieller Punkte, sondern auch für ein System beliebig gebauter Teilchen gilt. Nur hat man in diesem Falle unter  $x, y, z$  die Koordinaten des Schwerpunktes eines Teilchens zu verstehen, unter  $X, Y, Z$  die Komponenten der gesamten auf ein Teilchen wirkenden Kraft, und unter  $\mathfrak{E}$  die kinetische Energie, welche die Teilchen wegen der Bewegung ihrer Schwerpunkte besitzen. Ist ein Körper aus mehratomigen Molekülen zusammengesetzt, so kann man den Satz in zweierlei Weise anwenden, indem man entweder die Moleküle oder die einzelnen Atome ins Auge faßt.

§ 2. Man kommt nun zu denselben Resultaten, wenn man seine Aufmerksamkeit auf die gesamte Bewegungsgröße der in

einem bestimmten festen Raum liegenden Teilchen richtet. Diesen Ausdruck „gesamte Bewegungsgröße“ wollen wir so verstehen, daß für jedes Teilchen, dessen Schwerpunkt in dem Raume liegt, das volle Bewegungsmoment in Rechnung gebracht wird, auch dann, wenn das Teilchen von der Grenzfläche des Raumes durchschnitten wird. Demgemäß wollen wir auch sagen, daß die ganze Bewegungsgröße eines Teilchens durch diese Fläche hindurchgetragen werde, sobald der Schwerpunkt durch dieselbe hindurchgeht.

Offenbar kann sich die in dem betrachteten Raume enthaltene Bewegungsgröße aus zwei Ursachen ändern. Erstens können auf die Teilchen, deren Schwerpunkte in dem Raume liegen, Kräfte wirken, die entweder von den übrigen Teilchen des Systems, oder von fremden Körpern ausgehen. Zweitens werden infolge der Molekularbewegung eine gewisse Anzahl von Teilchen den Raum verlassen oder in denselben hineintreten, wobei jedes sein Bewegungsmoment mit sich führt. Ist der Zustand stationär, wie das angenommen werden soll, so müssen sich die beiden Änderungsursachen kompensieren.

Wir wollen uns auf Fälle beschränken, wo die Molekularbewegung nach allen Seiten hin in derselben Weise stattfindet. Dann gilt ganz allgemein folgender bekannte Satz. Die Differenz der nach der Richtung der Normale  $n$  genommenen Bewegungsgrößen, welche pro Flächeneinheit und pro Zeiteinheit durch eine beliebige Ebene in dem Körper nach der positiven und nach der negativen Seite hindurchgetragen werden, beträgt  $\frac{2}{3}T$ . Mit der positiven Seite ist hier die gemeint, nach welcher die Normale zeigt, und  $T$  bedeutet die kinetische Energie, welche in der Volumeneinheit wegen der Bewegung der Schwerpunkte vorhanden ist.

Wir betrachten einen Körper, auf dessen Inneres äußere Kräfte, wie die Schwerkraft, nicht wirken. Auf der oberen Seite möge derselbe mit einem horizontalen Kolben in Berührung sein. In diesem Körper denken wir uns ein rechtwinkliges Parallelepiped, von dem eine Seitenfläche an dem Kolben liegt. Diese Fläche habe die Größe 1 und die gegenüberstehende in dem Körper liegende Seitenfläche möge mit  $S$  bezeichnet werden.

Es soll nun für diesen Teil des Körpers die Gleich-

gewichtsbedingung, und zwar was die Bewegungsgröße in vertikaler Richtung betrifft, gesucht werden. Man überzeugt sich leicht davon, daß man zu diesem Zwecke nur auf den vom Kolben ausgeübten Druck  $p$ , auf die Kräfte, welche an der Grundfläche zwischen den innerhalb und außerhalb des Parallelepipedes liegenden Teilchen wirken, und auf die durch die Grundfläche hindurchgehende Bewegungsgröße zu achten hat.

§ 3. Sieht man zunächst gänzlich von den Kräften zwischen den Teilchen ab, so wird das Problem sehr einfach. Der vom Kolben ausgeübte Druck erteilt dem Inhalte unseres Parallelepipedes pro Zeiteinheit die vertikal nach unten gerichtete Bewegungsgröße  $p$ , und der Zustand kann nur dann stationär sein, wenn eine gleiche Bewegungsgröße den Raum an der Unterseite verläßt. Dies führt sofort auf die Gleichung (3).

Um nun weiter auch die Wirkungen zwischen den Teilchen zu berücksichtigen, haben wir zu beachten, daß diese eine vertikale Kraft zur Folge haben, die an der Grundfläche von den äußeren auf die inneren Teilchen ausgeübt wird. Diese Kraft sei  $A$ , positiv gerechnet, wenn sie abwärts gerichtet ist. Die Formel (3) ist jetzt durch

$$(4) \quad p + A = \frac{2}{3} T$$

zu ersetzen. Wären z. B. nur die von van der Waals angenommenen anziehenden Kräfte vorhanden, so wäre  $A$  einfach die resultierende Anziehung zwischen den auf beiden Seiten einer beliebigen Ebene liegenden Teilen des Körpers. Man sieht leicht, daß dieselbe dem Quadrat der Dichte proportional gesetzt werden darf, so daß  $A$  in das Glied  $a/v^2$  der van der Waalsschen Gleichung übergeht. Nebenbei möge bemerkt werden, daß bei dieser Betrachtung nur von der Anziehung im Innern des Körpers die Rede ist; man erkennt demzufolge unmittelbar, daß das Resultat unabhängig ist von dem komplizierten Zustande, der vielleicht in der Grenzschicht des Körpers besteht.

Auch dann, wenn nebst den anziehenden auch abstoßende Kräfte wirksam sind, gilt die Gleichung (4), vorausgesetzt, daß man unter  $A$  die Resultierende aller Kräfte verstehe. Ist z. B. ein fester Körper vom luftleeren Raum umgeben, so muß diese Resultierende genau den Wert  $\frac{2}{3} T$  haben.

Wir wollen jetzt ein System elastischer Kugeln betrachten, die nur bei den Zusammenstößen aufeinander wirken. Denken wir uns, daß jeder Stoß eine gewisse Zeit (die wir nachher sich dem Grenzwerte Null nähern lassen können) in Anspruch nimmt, dann ist es klar, daß in einem beliebig gewählten Augenblick eine gewisse Anzahl von Molekülpaaren gerade in dem Akt des Zusammenstoßens begriffen sind. Unter diesen Paaren gibt es einige von solcher Lage, daß der Schwerpunkt des einen Teilchens oberhalb und der Schwerpunkt des anderen unterhalb der Grundfläche des Parallelepipeds liegt. Die auf die zuerst genannten Teilchen wirkenden Kräfte setzen sich zu einer aufwärts gerichteten Resultierenden  $B$  zusammen; und die Gleichung für den stationären Zustand nimmt die Gestalt

$$p - B = \frac{2}{3} T$$

an. Man gelangt dann weiter zu dem Gliede, das in der van der Waalsschen Gleichung den Einfluß des Molekularvolumens ausdrückt, wenn man  $B$  mittels geeigneter Kunstgriffe berechnet. Darauf braucht hier nicht eingegangen zu werden, da diese Kunstgriffe dieselben sind, die in Anwendung kommen müssen, wenn man das Problem mit Hilfe des Virialsatzes behandeln will.<sup>1)</sup>

§ 4. Um uns hiervon zu überzeugen und die Äquivalenz der beiden Methoden darzutun, gehen wir auf die Annahme zurück, daß in einem System materieller Punkte die § 1 mit  $R$  bezeichneten Kräfte wirksam sind. Von allen Punktpaaren betrachten wir nun diejenigen, für welche die Verbindungslinie  $r$ , und also auch die Kraft  $R$  eine bestimmte Richtung und Größe hat; wir nennen  $N$  die Anzahl der in der Volumeneinheit liegenden Anfangspunkte dieser gleichgerichteten und gleichen Strecken  $r$  und  $\vartheta$  den spitzen Winkel, welchen letztere mit der Vertikalen bilden. Die Grundfläche des Parallelepipeds wird dann von  $Nr \cos \vartheta$  dieser Verbindungslinien geschnitten und die ausgewählten Punktpaare liefern zu der Kraft  $B$  den Anteil

$$Nr R \cos^2 \vartheta.$$

Man erhält hieraus die volle Abstoßung  $B$  mittels einer Summation, deren Resultat sich auf die Form

1) H. A. Lorentz, Wied. Ann., 12. p. 127. 1881.

$$\frac{1}{3} \sum r R$$

bringen läßt, wo das Zeichen  $\Sigma$  sich auf sämtliche Punktpaare in der Volumeneinheit bezieht. Die schließlich resultierende Gleichung

$$p - \frac{1}{3} \sum r R = \frac{2}{3} T$$

stimmt genau mit derjenigen überein, die aus (2) entsteht, wenn man für die Viriale des Druckes und der Kräfte  $R$  die § 1 angegebenen Werte einsetzt.

Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, daß man bei einem mehratomigen Körper die jetzt geschilderte Methode, ebensogut wie den Virialsatz in zwei verschiedenen Weisen anwenden kann (§ 1).

## II. Bewegung eines Elektrons im Felde eines festen elektrischen Dipols.

§ 5. Für ein konservatives System, dessen potentielle Energie wir mit  $U$ , und dessen konstante Gesamtenergie wir mit  $E$  bezeichnen, verwandelt sich (1) in die interessante Gleichung

$$(5) \quad \frac{d^2}{dt^2} \sum m r^2 = 2 \sum (x X + y Y + z Z) - 4 U + 4 E,$$

deren rechte Seite nur von der Konfiguration abhängt, und die sich in einigen Fällen integrieren läßt. Es gelingt das z. B., wenn man es mit einem einzigen Punkte zu tun hat, der einer von  $O$  ausgehenden, von der Entfernung  $r$  abhängigen Kraft  $R$  unterworfen ist. Setzt man dann

$$U = \int_r^\infty R dr,$$

so wird die Gleichung:

$$(6) \quad m \frac{d^2(r^2)}{dt^2} = 2 \left[ r R - 2 \int_r^\infty R dr \right] + 4 E,$$

woraus sich leicht die in der Theorie der Zentralbewegung auftretende Beziehung zwischen  $r$  und  $t$  ergibt.

§ 6. Ein zweites Beispiel, worauf hier etwas näher eingegangen werden möge, liefert die Bewegung eines Punktes in einem Kraftfelde, in dem die potentielle Energie eine homogene Funktion — 2. Grades der Koordinaten ist. Da dann

$$x X + y Y + z Z = - \left( x \frac{\partial U}{\partial x} + y \frac{\partial U}{\partial y} + z \frac{\partial U}{\partial z} \right) = 2 U,$$

so wird die rechte Seite von (5) unabhängig von den Koordinaten.

Wir betrachten speziell den Fall, daß die potentielle Energie gleich  $x/r^3$ , multipliziert mit einem konstanten Koeffizienten ist. Dieses Problem ist von Interesse für die Elektronentheorie, da man auf dasselbe geführt wird, wenn ein Elektron unter dem Einflusse eines festen Teilchens steht, das, in geringer Entfernung voneinander, gleiche positive und negative Ladung trägt.

Es sei  $a m x/r^3$  die potentielle Energie, wobei  $a$  positiv sein möge, und  $E = m C_1$ . Aus der Gleichung (5), oder

$$\frac{d^2(r^2)}{dt^2} = 4 C_1$$

folgt dann

$$(7) \quad \frac{1}{2} r^2 = C_1 t^2 + C_2 t + C_3,$$

mit folgenden Werten der Integrationskonstanten:

$$C_1 = \frac{1}{2} u_0^2 + a \frac{x_0}{r_0^3}, \quad C_2 = r_0 \left( \frac{dr}{dt} \right)_0 = r_0 u_0 \cos \vartheta_0, \quad C_3 = \frac{1}{2} r_0^2.$$

Hier ist  $u$  die Geschwindigkeit und  $\vartheta$  der Winkel, den die Bewegungsrichtung mit dem verlängerten Radiusvektor einschließt, während der Index 0 die Anfangswerte, für  $t = 0$ , anzeigen soll.

Es läßt sich nun sofort entscheiden, ob der Punkt im Laufe der Bewegung den Ursprung  $O$  erreichen wird. Natürlich ist das nur möglich, wenn die Größe

$$C_2^2 - 4 C_1 C_3 = - r_0^2 u_0^2 \sin^2 \vartheta_0 - 2 a \frac{x_0}{r_0}$$

positiv ist. Indem wir nun auf einige spezielle Fälle übergehen, uns auf positive  $t$  beschränken, und, wenn einmal der Ursprung erreicht ist, den Vorgang nicht weiter verfolgen, können wir folgendes sagen:

Ist  $x_0$  positiv, so entfernt sich der Punkt ins Unendliche, entweder direkt, oder (falls  $\vartheta_0 > \frac{1}{2} \pi$ ) nachdem  $r$  ein Minimum geworden ist.

Es sei zweitens  $x_0 < 0$ . Dann kommt es auf den Wert der Anfangsgeschwindigkeit an. Ist diese so klein, daß  $C_1 < 0$ , so kommt es, welchen Wert  $\vartheta_0$  auch haben möge,

immer zu einem Zusammentreffen mit  $O$ , und zwar wird  $r$  vorher ein Maximum, wenn  $\vartheta_0 < \frac{1}{2}\pi$ . Ist dagegen die Anfangsgeschwindigkeit so groß, daß  $C_1 > 0$ , dann kann  $O$  nur erreicht werden, wenn  $\vartheta_0 > \frac{1}{2}\pi$  und

$$\sin \vartheta_0 < \frac{1}{u_0} \sqrt{-\frac{2a x_0}{r_0^3}}.$$

Die Werte von  $t$ , für welche  $r$  Null, oder zu einem Maximum bzw. Minimum wird, lassen sich in jedem Fall leicht angeben.

§ 7. Dank der Gleichung (7) kann man die Integration der Bewegungsgleichungen

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = a \left( 3 \frac{x^2}{r^3} - \frac{1}{r^3} \right), \quad \frac{d^2 y}{dt^2} = 3 a \frac{xy}{r^5}, \quad \frac{d^2 z}{dt^2} = 3 a \frac{xz}{r^5}$$

jetzt vollständig zu Ende führen. Es ist zunächst

$$y \frac{d^2 x}{dt^2} - x \frac{d^2 y}{dt^2} = -a \frac{y}{r^3}, \quad z \frac{d^2 x}{dt^2} - x \frac{d^2 z}{dt^2} = -a \frac{z}{r^3},$$

und es ergibt sich weiter, wenn man diese Gleichungen mittels der Formeln

$$x = r \cos \varphi, \quad y = r \sin \varphi \cos \chi, \quad z = r \sin \varphi \sin \chi$$

auf Polkoordinaten transformiert, und sie zueinander addiert, nachdem man die erste mit  $\cos \chi$  und die zweite mit  $\sin \chi$  multipliziert hat,

$$(8) \quad \frac{d}{dt} \left( r^3 \frac{d\varphi}{dt} \right) - r^2 \sin \varphi \cos \varphi \left( \frac{d\chi}{dt} \right)^2 = \frac{a}{r^2} \sin \varphi.$$

Für die Projektion der Bewegung auf die  $yz$ -Ebene gilt offenbar der Flächensatz, so daß

$$(9) \quad r^3 \sin^2 \varphi \frac{d\chi}{dt} = C_4,$$

wo  $C_4$  eine neue Konstante ist. Wir substituieren den hieraus folgenden Wert von  $d\chi/dt$  in (8), multiplizieren diese Gleichung mit  $r^2$ , und führen die durch

$$t' = \int \frac{dt}{r^2} = \frac{1}{2} \int \frac{dt}{C_1 t^2 + C_2 t + C_3}$$

bestimmte neue Variable ein. Die dann entstehende Gleichung

$$\frac{d^2 \varphi}{dt'^2} = a \sin \varphi + C_4^2 \frac{\cos \varphi}{\sin^3 \varphi}$$



können wir integrieren, wenn wir sie vorher mit  $d\varphi/dt'$  multiplizieren. Wir erhalten dann schließlich .

$$\frac{1}{2} \left( \frac{d\varphi}{dt'} \right)^2 = -a \cos \varphi - \frac{C_4^2}{2 \sin^2 \varphi} + \frac{1}{2} C_5,$$

$$(10) \quad t' = \int \frac{d\varphi}{\sqrt{C_5 - 2a \cos \varphi - \frac{C_4^2}{\sin^2 \varphi}}}.$$

Nachdem man in dieser Weise  $\varphi$  als Funktion von  $t'$ , und also auch von  $t$ , gefunden hat, erhält man  $\chi$  durch Integration der Gleichung (9). Es ist noch zu bemerken, daß die Integrationskonstante  $C_5$  den Wert

$$C_5 = 2 r_0^2 C_1 - C_2^2$$

hat.

Da (10) sich auf ein elliptisches Integral reduziert, so läßt sich die Diskussion dieser Formeln vollständig durchführen.

Leiden, September 1903.

(Eingegangen 30. September 1903.)