

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0308

LOG Titel: C. Reibung, Wärmeleitung und Diffusion.

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

lich vom Wärmegleichgewichte entfernt sind. Während sie sich dann diesem nähern, geschehen für die Bewohner derselben alle Vorgänge irreversibel und es scheint denselben die positive und negative Zeitrichtung unterschieden, während sie es für die Welt als ganzes nicht ist. Die statistische Methode zeigt also, dass Irreversibilität der Vorgänge in einem gegenüber der ganzen Welt kleinen Teile derselben, bei speziellen Anfangsbedingungen auch in der ganzen Welt, mit der Symmetrie der mechanischen Gleichungen gegenüber der positiven und negativen Zeitrichtung sehr wohl verträglich ist. Ausführlich verbreiten sich hierüber *Bertrand* und *Poincaré* in ihren Büchern über Wahrscheinlichkeitsrechnung. Vgl. das Zitat 26).

C. Reibung, Wärmeleitung und Diffusion.

15. Verschiedene Mittelwerte⁶⁰). Aus der Formel (18) folgt sofort für die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit, für welche die Geschwindigkeit zwischen den Grenzen c und $c + dc$ liegt, der Ausdruck

$$(25) \quad g(c) dc = 4 \pi A e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} c^2 dc.$$

Die Gesamtanzahl aller Moleküle in der Volumeneinheit aber ist

$$(25a) \quad n = \int_0^{\infty} \varphi(c) dc = A \sqrt{\frac{\pi^3}{\alpha^3}}.$$

Der Mittelwert irgend einer Potenz der Geschwindigkeit ist

$$(26) \quad \overline{c^a} = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} c^a \varphi(c) dc.$$

Der Mittelwert des Produktes dreier beliebiger Potenzen der Geschwindigkeitskomponenten aber ist

$$(27) \quad \overline{\xi^a \eta^b \zeta^c} = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \xi^a \eta^b \zeta^c f(\xi \eta \zeta) d\xi d\eta d\zeta.$$

Nach Einsetzung der Werte (18) und (25) für die Funktionen φ und f können die Integrationen ohne Schwierigkeit ausgeführt werden. Es ergibt sich, dass man nicht hat $\overline{c^2} = (\bar{c})^2$, ebensowenig $\overline{\xi^4 \cdot \eta^2} = \overline{\xi^2} \cdot \overline{\xi^2 \eta^2}$ u. s. w. Das hier definierte Mittel ist das sogenannte

60) Vgl. ausser den Abhandlungen *Maxwell's* und den Lehrbüchern: *Meyer*, *Theoria gasorum*, Breslau Dissert. 1866.

statistische, welches man erhält, wenn man für jedes zu einer bestimmten Zeit in der Volumeneinheit vorhandene Molekül den betreffenden Wert z. B. c^a bildet und aus allen diesen Werten das Mittel nimmt. Das *historische* Mittel dagegen ist dadurch definiert, dass man ein einziges Molekül während einer langen Zeit t betrachtet und für dasselbe das Integral

$$\frac{1}{t} \int_0^t c^a dt$$

bildet. Da sich durchschnittlich alle Moleküle gleich verhalten, so haben für den stationären Zustand beide Mittel denselben Wert.

Unter der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit versteht man diejenige ($c = \alpha$), für welche die Funktion $\varphi(c)$ der Gleichung (25) den grössten Wert hat, und es verdient bemerkt zu werden, dass für diese Geschwindigkeit nicht auch der wahrscheinlichste Wert der lebendigen Kraft eintritt. Denn bei Berechnung der ersteren denkt man sich dc , bei Berechnung der letzteren aber dx konstant, wobei $x = \frac{1}{2} mc^2$ die lebendige Kraft des Moleküles ist. Die Anzahl der Moleküle, für welche die lebendige Kraft zwischen x und $x + dx$ liegt, wäre also

$$\frac{4\sqrt{2}\pi}{m\sqrt{m}} A e^{-\frac{2x}{m\alpha^2}} \sqrt{x} dx$$

und die wahrscheinlichste lebendige Kraft ist daher diejenige, für welche die Funktion

$$\sqrt{x} e^{-\frac{2x}{m\alpha^2}}$$

ein Maximum wird. Dies tritt für $x = \frac{1}{4} m\alpha^2$, daher $c = \frac{\alpha}{\sqrt{2}}$ ein.

Seien in demselben Gefässe zwei Systeme von Molekülen (Gasarten) vorhanden. Für das erste sei die Geschwindigkeitsverteilung durch die Formel (18), für das zweite durch eine analoge gegeben, in welcher an Stelle der Konstanten α und n (Gl. (25a)) andere, etwa β und n_1 treten. Dann findet *Maxwell*⁶¹⁾ für die Anzahl der Molekülpaare in der Volumeneinheit, von denen das eine der ersten, das andere der zweiten Gasart angehört und für welche die Differenz der Geschwindigkeitskomponenten in der Abszissenrichtung zwischen u und $u + du$ liegt, den Ausdruck

$$\frac{n n_1}{\sqrt{\alpha^2 + \beta^2} \sqrt{\pi}} e^{\alpha^2 + \beta^2} du.$$

61) *Maxwell*, Papers 1, p. 382; *Phil. mag.* (4) 19 (1860), p. 24.

Daraus ergibt sich für die mittlere relative Geschwindigkeit zwischen je einem Paare von Molekülen, von denen das eine der einen, das andere der anderen Gasart angehört, der Wert

$$(28) \quad \bar{r} = \sqrt{\bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2},$$

wobei \bar{c}_1 die mittlere Geschwindigkeit eines Moleküles der ersten, \bar{c}_2 eines Moleküles der zweiten Gasart ist. Wenn beide Moleküle derselben Gasart angehören, so ist die mittlere relative Geschwindigkeit

$$(29) \quad \bar{r} = \bar{c} \sqrt{2}.$$

Für die Wahrscheinlichkeit, dass bei einem einfachen Gase für ein willkürlich herausgegriffenes Molekül die relative Geschwindigkeit zu einem gegebenen, die Geschwindigkeit c besitzenden Moleküle zwischen r und $r + dr$ liegt, findet *Maxwell*⁶²⁾ den Ausdruck

$$\frac{1}{\alpha \sqrt{\pi}} \frac{r}{c} \left(e^{-\frac{(r-c)^2}{\alpha^2}} - e^{-\frac{(r+c)^2}{\alpha^2}} \right) dr.$$

Durch Multiplikation mit r und Integration von $r = 0$ bis $r = \infty$ findet man für den Mittelwert der verschiedenen relativen Geschwindigkeiten, welche ein mit der Geschwindigkeit c im Gase bewegtes Molekül gegen die verschiedenen übrigen Moleküle des Gases hat, den Wert

$$(30) \quad \bar{r}_c = \frac{\alpha}{c \sqrt{\pi}} \psi \left(\frac{c}{\alpha} \right),$$

wobei

$$(31) \quad \psi(x) = x e^{-x^2} + \frac{1 + 2x^2}{x} \int_0^x e^{-y^2} dy$$

ist.

16. Die mittlere Weglänge. Diese für die Gastheorie so wichtige Grösse wurde zuerst von *Clausius*⁶³⁾ berechnet. Dieselbe lässt sich aber nur dann in einfacher Weise definieren, wenn man die Gas-moleküle als vollkommen elastische Kugeln betrachtet. Es bewege sich ein Molekül mit der fortwährend gleichen Geschwindigkeit c in einem Raume, in welchem sehr viele Moleküle von möglicherweise anderer Beschaffenheit, welche aber unter sich gleichartig sein sollen, unregelmässig verteilt sind. Letztere sollen alle ruhen, und es sollen von ihnen n auf die Volumeneinheit entfallen. Die Summe der Radien des bewegten und irgend eines der ruhenden Moleküle sei σ , der so

62) *Maxwell*, Phil. mag. (4) 19, p. 26; Papers 1, p. 384.

63) *Clausius*, Ann. Phys. Chem. 105 (1858), p. 239; Phil. mag. (4) 17 (1859), p. 81; Ges. Abh. 2, p. 260.

genannte Radius der Abstandssphäre. Wir konstruieren um das Zentrum des bewegten Moleküles als Mittelpunkt eine Kugel vom Radius σ (die Abstandssphäre) und denken uns dieselbe mit dem Moleküle mitbewegt. Dann wird das bewegte Molekül in der Zeiteinheit durchschnittlich mit so vielen ruhenden zusammenstossen, als Mittelpunkte derselben in dem Raume liegen, den die vorangehende Halbkugelfläche der Abstandssphäre durchsetzt. Die Anzahl dieser Zusammenstösse ist:

$$(32) \quad \nu = \pi n \sigma^2 c.$$

Sind die anderen Moleküle, mit denen das eine zusammenstösst, ebenfalls bewegt, so ist für c die mittlere relative Geschwindigkeit \bar{r} zu setzen, es wird also

$$(33) \quad \nu = \pi n \sigma^2 \bar{r}.$$

Da von einem Zusammenstosse bis zum nächsten durchschnittlich die Zeit $\frac{1}{\nu}$ vergeht, so ist das Mittel der Wege, welche der Mittelpunkt eines stets mit der Geschwindigkeit c bewegten Moleküles von einem bis zum nächsten Zusammenstosse zurücklegt (die mittlere Weglänge),

$$(34) \quad \lambda_c = \frac{c}{\nu} = \frac{c}{\pi n \sigma^2 \bar{r}_c}.$$

Wenn sich das Molekül mit wechselnder Geschwindigkeit bewegt, so ist die mittlere Weglänge

$$(35) \quad \lambda = \frac{\bar{c}}{\nu} = \frac{\bar{c}}{\pi n \sigma^2 \bar{r}}.$$

Clausius berechnet l. c. die mittlere Weglänge eines Moleküles eines einfachen Gases unter der Voraussetzung, dass sich alle Moleküle mit derselben Geschwindigkeit in allen möglichen Richtungen des Raumes bewegen. Da dann, wie man leicht findet, $\bar{r} = \frac{4}{3} \bar{c}$ ist, so folgt

$$\lambda = \frac{3}{4 \pi n \sigma^2}.$$

Herrscht unter den Molekülen die *Maxwell'sche* Geschwindigkeitsverteilung, so ist nach Formel (29) $\bar{r} = \bar{c} \sqrt{2}$, daher

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n \sigma^2},$$

wie zuerst *Maxwell* ^{63a)} zeigte.

Bewegt sich ein Molekül in einem Gemische zweier Gase, so erhält man entsprechend kompliziertere Formeln, da dann sowohl die Zusammenstösse mit den Molekülen derselben als auch mit denen der übrigen Gasarten in Rechnung zu ziehen sind ^{63b)}.

63^{a)} *Maxwell*, Papers 1, p. 387; Phil. Mag. (4) 19 (1860), p. 28.

63^{b)} *Maxwell* l. c. in Anm. 63^{a)}; *Boltzmann*, Gastheorie 1, p. 65 und 70.

Im bisherigen ist die mittlere Weglänge stets folgendermassen definiert worden: Man betrachtet das ganze Gas während einer längeren Zeit und nimmt auf allen Wegen, welche entweder alle oder gewisse hervorgehobene Moleküle desselben von je einem Zusammenstosse bis zum nächsten zurücklegen, das Mittel. Wir können es (vgl. Nr. 15) als das historische oder vielleicht besser als das historisch-statistische bezeichnen. Als Beispiel, wie oft der Begriff des Mittels kein eindeutiger ist, seien noch zwei andere von *Tait*⁶⁴⁾ vorgeschlagene Definitionen der mittleren Weglänge erwähnt. Die erste geht dahin, dass man das Gas in einem bestimmten Zeitmomente betrachtet, für jedes Molekül desselben den Weg notiert, den es von dem diesem Zeitmomente nächstvorhergehenden bis zu dem zunächst auf ihn folgenden Zusammenstosse zurücklegt und aus allen diesen Wegen das Mittel nimmt (statistisches Mittel). Die zweite von *Tait* vorgeschlagene Definition geht dahin, dass man die mittlere Geschwindigkeit aller Moleküle mit der Zeit multipliziert, die im Mittel von einem Zusammenstosse bis zum nächsten vergeht. Die nach den beiden letzteren Methoden erhaltenen mittleren Weglängen sind von derselben Grössenordnung, wie die früher berechnete, nur der numerische Koeffizient ist ein wenig verschieden. Für die in der Gastheorie erforderlichen Entwicklungen ist wohl nur die ursprünglich angegebene Definition der mittleren Weglänge von Wichtigkeit.

Der Umstand, dass die Zeit, in welcher durchschnittlich der nächste Zusammenstoss eines Moleküles eintritt, dieselbe bleibt, ob das Molekül soeben zusammengestossen ist oder sich schon länger ohne Zusammenstoss bewegt, entspricht ganz der Thatsache, dass die Wahrscheinlichkeit, dass eine Lottonummer gezogen wird, dadurch nicht erhöht wird, wenn sie schon längere Zeit nicht gezogen wurde. Analoges gilt für die Wahrscheinlichkeit des Zeitmomentes, in welchem ein Molekül den nächstvorhergehenden Zusammenstoss erfährt⁶⁵⁾.

Es sei zu Anfang der Zeit n_0 die Gesamtanzahl der Moleküle eines Gases oder die Zahl derjenigen Moleküle, welche gewisse beschränkende Bedingungen erfüllen, und es sollen von diesen Molekülen in der Zeiteinheit ν mit anderen zum Zusammenstosse gelangen; ferner sei n die Zahl derjenigen dieser Moleküle, welche während einer gegebenen Zeit t noch nicht mit anderen zum Zusammenstosse gelangt sind. Dann ist^{65a)}

$$dn = -\nu dt, \quad n = n_0 e^{-\nu t}.$$

64) *Tait*, Edinb. Proc. 15 (1888), p. 225; Edinb. Trans. 33, p. 74.

65) *Clausius*, Gastheorie, p. 209; *Boltzmann*, Gastheorie 1, p. 71.

65a) *Clausius*, Gastheorie, p. 71.

Wir setzten bei Berechnung der mittleren Weglänge voraus, dass sich die Anzahl der Molekülmittelpunkte, welche sich in dem von der vorderen Hälfte der Abstandssphäre des bewegten Moleküles durchsetzten Raume Ω befinden, zur gesamten Anzahl der Moleküle des Gases verhält, wie das Volumen Ω zum gesamten Volumen V des Gases. Dies ist nicht mehr genau richtig, wenn die Summe der Abstandssphären aller Moleküle nicht gegenüber V verschwindet. Man muss dann vielmehr in der Proportion von V die Summe S der Abstandssphären aller Moleküle abziehen, von Ω dagegen muss die Summe T derjenigen Teile dieses Raumes, welche von Abstandssphären anderer Moleküle erfüllt sind, abgezogen werden. Der Quotient $\Omega - T : V - S$ giebt dann die Wahrscheinlichkeit, dass der Mittelpunkt eines Moleküles in dem Raume Ω liegt. Für die unter Berücksichtigung dieses Umstandes korrigierte mittlere Weglänge findet *Clausius* ⁶⁶⁾ unter der Annahme, dass die Korrektion klein ist, den Ausdruck

$$\frac{\bar{c}}{n\pi\sigma^2\bar{r}} \left(1 - \frac{5}{12}\pi n\sigma^3\right).$$

Denselben Wert hat später *Jäger* ⁶⁷⁾ auf anderem Wege gefunden. *Van der Waals* ⁶⁸⁾, *Korteweg* ⁶⁹⁾, *Meyer* ⁷⁰⁾ fanden früher andere Werte. Vgl. auch *Kool* ⁷¹⁾, *Jeans* ⁷²⁾.

Eine Korrektion der mittleren Weglänge, welche durch Berücksichtigung des Einflusses der das Gas umgebenden Wände bedingt ist, berechnet *Clausius* l. c. p. 66. Eine Korrektion wegen Einflusses der Kohäsionskräfte wurde von *Sutherland* ⁷³⁾ berechnet. Die Korrektion der Formel für den Druck wegen endlicher Grösse der Moleküle und Kohäsionskräfte siehe Nr. 29.

17. Maxwell's erste Berechnung des typischen Falles der inneren Reibung, Wärmeleitung und Diffusion. Die Berechnung dieser drei für die Beobachtung so wichtigen Vorgänge bildet ein Hauptobjekt der Gastheorie. Man begann mit der Berechnung der einfachsten zur Definition der betreffenden Naturkonstanten dienenden

66) *Clausius*, Gastheorie, p. 63.

67) *Jäger*, Wien Ber. 105 (1896), p. 97.

68) *van der Waals*, Continuität; vgl. auch *Kohnstamm*, Amsterd. Proc. 23, April 1904.

69) *Korteweg*, Arch. Néerl. 12 (1877), p. 13.

70) *Meyer*, Gastheorie, 2. Aufl., p. 78.

71) *Kool*, Soc. Vaudoise (3) 28 (1892), p. 211.

72) *Jeans*, Phil. mag. (6) 8 (1904), p. 700.

73) *Sutherland*, Phil. mag. (5) 36 (1893), p. 507.

Fälle (der einfachsten typischen Fälle). Diese wurde für alle drei in Rede stehenden Vorgänge zuerst von *Maxwell*⁷⁴⁾ durchgeführt, allerdings unter manchen die Rechnung vereinfachenden nicht mathematisch strengen Annahmen. *Maxwell* betrachtet zuerst den typischen Fall der inneren Reibung, welcher durch folgende Bedingungen bestimmt ist: In einem Gase habe jede der xy -Ebene parallele Schicht eine der Abszissenrichtung parallele sichtbare Geschwindigkeit u , welche eine lineare Funktion der z -Koordinate der betreffenden Schicht etwa gleich az ist. Er prüft jedes Molekül darauf, in welcher Schicht es das letzte Mal zum Zusammenstosse gelangte (von welcher Schicht es ausgesandt wurde), und in welcher Schicht es dann wieder zum Zusammenstosse gelangt. Er nimmt an, dass es immer dasjenige in der Abszissenrichtung geschätzte Bewegungsmoment von der ersteren Schicht zur letzteren überträgt, welches ihm zukäme, wenn es die sichtbare Geschwindigkeit u der ersteren Schicht hätte. Indem er die Rechnung so durchführt, als ob bei der Molekularbewegung alle Moleküle ihre mittlere Geschwindigkeit hätten, findet er für das gesamte durch eine der xy -Ebene parallele Ebene vom Flächeninhalte 1 hindurchgetragene Bewegungsmoment, welches durch a dividiert den Reibungskoeffizienten η liefert, denjenigen Wert, der mit unbedeutenden Modifikationen noch heute allgemein angenommen wird (vgl. Gleichung (38)).

Unter analogen Vereinfachungen berechnet *Maxwell* an derselben Stelle auch den Wärmeleitkoeffizienten eines Gases und die Diffusion zweier Gase, sowohl die direkte als auch die durch eine poröse Scheidewand und eine enge Öffnung.

18. Andere Berechnungen des typischen Falles der Reibung. Derselbe Wert der Reibungskonstante, ebenfalls ohne Berücksichtigung der *Maxwell*'schen Geschwindigkeitsverteilung, wurde noch mehrmals⁷⁵⁾ nach einer der *Maxwell*'schen ähnlichen Methode berechnet, doch wurde, abgesehen von anderen Verschiedenheiten, meist nicht untersucht, in welcher Schicht jedes Molekül wieder zum Zusammenstosse gelangt, sondern es wurden bloß alle durch eine bestimmte Fläche gehenden Moleküle auf die Schicht geprüft, von der sie ausgesandt wurden.

In einer späteren Berechnung von *O. E. Meyer*⁷⁶⁾, sowie nachher

74) *Maxwell*, Papers 1, p. 391; Phil. mag. (4) 19 (1860), p. 31.

75) *Stefan*, Wien Ber. (2) 65 (1872), p. 363; *Lang*, Wien Ber. (2) 64 (1871), p. 485; Ann. Phys. Chem. 145 (1872), p. 290; *O. E. Meyer*, Ann. Phys. Chem. 125 (1865), p. 589.

76) *O. E. Meyer*, Gastheorie, 1. Aufl., p. 320; 2. Aufl. 2, p. 102.

von Boltzmann⁷⁷⁾, Tait⁷⁸⁾, Clausius⁷⁹⁾ wurde dem Umstande, dass die Moleküle die verschiedensten Geschwindigkeiten haben, durch die Annahme Rechnung getragen, dass in jeder Schicht dieselbe Geschwindigkeitsverteilung herrscht, welche daselbst herrschen würde, wenn sich das ganze Gas mit der sichtbaren Geschwindigkeit dieser Schicht bewegen würde.

Mit einem ziemlich geringen Aufwande von Rechnung ergibt sich das in den zitierten Abhandlungen gefundene Resultat nach der folgenden Methode⁸⁰⁾. Wir verstehen unter Q irgend eine Eigenschaft der Moleküle, deren Mittelwert \bar{Q} für jedes Volumelement einer der xy -Ebene parallelen Schicht gleich sein und eine lineare Funktion von z etwa az sein soll. Wir betrachten in der xy -Ebene ein Stück vom Flächeninhalte Eins. Die Anzahl der Moleküle, welche in der Zeiteinheit durch dasselbe so hindurchgehen, dass ihre Geschwindigkeit zwischen den Grenzen c und $c + dc$ liegt und mit der positiven z -Axe einen Winkel bildet, der zwischen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegt, ist

$$d\nu = \frac{c}{2} \varphi(c) dc \sin \vartheta d\vartheta.$$

Dabei ist $\varphi(c)dc$ die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit, deren Geschwindigkeit zwischen den oben definierten Grenzen liegt. Vorausgesetzt wird, dass bei Berechnung von $d\nu$ die für den Ruhezustand geltende Geschwindigkeitsverteilung an die Stelle der wirklichen gesetzt werden darf (vgl. Nr. 19). Nach einer in Nr. 17 gemachten Bemerkung ist der mittlere Weg, den jedes der $d\nu$ Moleküle von seinem letzten Zusammenstosse bis zum Durchgange durch die xy -Ebene zurückgelegt hat, gleich der durch Formel (34) gegebenen Grösse λ_c . Dieser Zusammenstoss erfolgte daher durchschnittlich in einer Schicht mit der z -Koordinate $\lambda_c \cos \vartheta$, und wenn wir annehmen, dass jedes Molekül den dort herrschenden Wert von G durch die xy -Ebene trägt, so tragen die $d\nu$ Moleküle durch diese Ebene den Gesamtbetrag

$$a\lambda_c \cos \vartheta d\nu$$

dieser Grösse hindurch. Wenn wir alle Geschwindigkeiten gleichsetzen, so ist für $\varphi(c)dc$ die Gesamtzahl n der Moleküle in der Volumeneinheit zu setzen. Integriert man nach ϑ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$ und beachtet, dass ein gleicher entgegengesetzt bezeichneter Betrag in der

77) Boltzmann, Wien Ber. (2) 84 (1881), p. 45.

78) Tait, Edinb. Trans. 33 (1867), p. 260.

79) Clausius, Gastheorie, p. 100.

80) Boltzmann, Gastheorie 1, p. 74.

entgegengesetzten Richtung hindurchgetragen wird, so ergibt sich für die Gesamtmenge der Eigenschaft Q , welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit getragen wird, der Wert:

$$(36) \quad \Gamma = \frac{1}{3} a c \lambda n.$$

Berücksichtigt man dagegen das Vorkommen aller möglichen Geschwindigkeiten, so hat man auch noch nach c zu integrieren und erhält

$$(37) \quad \Gamma_1 = \frac{1}{3} a \int_0^{\infty} c \lambda_c \varphi(c) dc.$$

Setzt man für Q das in der Abszissenrichtung geschätzte Bewegungsmoment mu und für die mittlere Geschwindigkeitskomponente u in dieser Richtung az , so wird $\frac{\Gamma}{a}$ gleich der Reibungskonstante η und es folgt, wenn die Geschwindigkeiten aller Moleküle gleichgesetzt werden:

$$(38) \quad \eta = \frac{1}{3} c \lambda \varphi.$$

Wenn wir das *Maxwell'sche* Geschwindigkeitsverteilungsgesetz annehmen wollen, so haben wir in Formel (37) für $\varphi(c)$ den Wert (25) zu substituieren und erhalten

$$(39) \quad \eta = k \bar{c} \lambda \varphi,$$

wobei

$$(40) \quad k = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\infty} \frac{4x^3}{\psi(x)} e^{-x^2} dx.$$

$\psi(x)$ ist die in Nr. 17 durch Gleichung (31) definierte Funktion. Das in k vorkommende bestimmte Integral wurde von *Boltzmann*⁸¹⁾ und *Tait*⁸²⁾ durch mechanische Quadraturen berechnet. Es ergibt sich

$$k = 0,350271,$$

sodass die Werte (38) und (39) von η nur wenig verschieden sind. *O. E. Meyer* hat in der ersten Auflage seiner Gastheorie die Rechnung in etwas anderer Weise durchgeführt und ein etwas anders gebautes bestimmtes Integral erhalten; das von ihm in der zweiten Auflage, sowie von den anderen zitierten Autoren gefundene Integral aber ist mit dem in Gleichung (40) gegebenen identisch.

Schon *Boltzmann* hat l. c. betont, dass auch die Formel (39) für η keineswegs mathematisch exakt ist, da nach Gleichung (21) im

81) *Boltzmann*, Wien Ber. (2) 84 (1881), p. 45.

82) *Tait*, Edinb. Trans. 33 (1867), p. 277.

reibenden Gase eine von der *Maxwell'schen* etwas verschiedene Geschwindigkeitsverteilung herrschen muss und vermöge dieses Umstandes zum Reibungskoeffizienten Glieder hinzukommen, die von keiner geringeren Grössenordnung als die in Formel (39) berücksichtigten sind.

19. Andere Berechnung des typischen Falles der Wärmeleitung. Noch mannigfaltigere Resultate wurden bei Behandlung des typischen Falles der Wärmeleitung erhalten. *Clausius*⁸³⁾ hat denselben einer sehr umständlichen Rechnung unterzogen und dabei nachgewiesen, dass die ursprüngliche Formel *Maxwell's* nicht exakt sein kann, da aus derselben ein Massentransport durch das wärmeleitende Gas folgen würde. Es sind jedoch auch weder die *Clausius'sche* noch die andern in dieser Nummer besprochenen Formeln exakt⁸⁴⁾. Andere Berechnungen des typischen Falles der Wärmeleitung wurden ausgeführt von *Stefan*⁸⁵⁾, *Lang*⁸⁶⁾, *Rühlmann*⁸⁷⁾, *O. E. Meyer*⁸⁸⁾, *Tait*⁸⁹⁾ u. s. w., wobei fast jedesmal ein anderer numerischer Koeffizient erhalten wurde. Die *Maxwell'sche* Geschwindigkeitsverteilung wird dabei von *Meyer* und *Tait* berücksichtigt, doch gilt von der Art und Weise dieser Berücksichtigung das bei der inneren Reibung Gesagte.

Die gleiche Formel für den Wärmeleitungskoeffizienten erhält man in sehr einfacher Weise aus den Gleichungen (36) und (37), wenn man an Stelle von G den gesamten Wärmehalt, also die gesamte Energie eines Moleküles einsetzt. Dass möglicherweise die Energie der inneren Bewegung sich in anderer Weise als die der progressiven beteiligt, wurde von *Boltzmann*⁹⁰⁾ diskutiert.

20. Vergleich mit der Erfahrung. Aus Formel (6) kann zunächst die Quadratwurzel $\sqrt{\bar{c}^2}$ aus dem mittleren Geschwindigkeitsquadrate berechnet werden. Sie folgt für alle Gase beiläufig gleich der $1\frac{1}{2}$ fachen Schallgeschwindigkeit. Daraus folgt dann mittels des *Maxwell'schen* Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes die mittlere Geschwindigkeit \bar{c} . Aus dem experimentell bestimmbar Werte des Reibungskoeffizienten lässt sich nach Formel (39) die mittlere Weg-

83) *Clausius*, Ann. Phys. Chem. 115 (1862), p. 1 = Ges. Abh. 2, p. 276; Gastheorie, p. 105.

84) *Kirchhoff*, Vorles. über math. Phys.: Theorie der Wärme, p. 210.

85) *Stefan*, Wien Ber. 47² (1863), p. 81.

86) *v. Lang*, Wien Ber. 64 (1871), p. 485; 65 (1872), p. 415.

87) *Rühlmann*, Handb. d. mech. Wärmetheorie, p. 198.

88) *O. E. Meyer*, Gastheorie, 1. Aufl., p. 187 u. 188; 2. Aufl. 2, p. 122

89) *Tait*, Edinb. Trans. 33, p. 261.

90) *Boltzmann*, Wien Ber. 72² (1875), p. 427.

länge eines Moleküles berechnen. Sie ergibt sich für Stickstoff beim Normalbarometerstand und 15° Celsius etwa gleich 0,00001 cm. Daraus kann der Durchmesser, also die Grösse eines Moleküles bestimmt werden, wenn man annimmt, dass sich die Moleküle in den tropfbaren Flüssigkeiten nahezu berühren, wenigstens sehr dicht gedrängt sind, wie dies *Loschmid*⁹¹⁾, *Lothar Meyer*⁹²⁾, *Stoney*⁹³⁾, *Lord Kelvin*⁹⁴⁾, *Jeans*⁹⁵⁾ thun. Derselbe ergibt sich für Stickstoff etwa gleich dem millionten Teil eines Millimeters. Diese Werte können dann wieder in die Formel für die Wärmeleitfähigkeit eingesetzt werden, wodurch sich ein mit der Erfahrung wenigstens qualitativ übereinstimmender Wert ergibt. Aus den Formeln (38) und (39) folgt, dass der Reibungskoeffizient bei konstanter Temperatur von der Dichte unabhängig ist, und dasselbe folgt auch für die Wärmeleitungskonstante aus der für diese geltenden Formel. Beide Resultate überraschten *Maxwell* sehr, wurden jedoch später durch die Erfahrung bestätigt. Freilich können sie nicht bis zur Dichte Null gelten; hier wird die Übereinstimmung mit der Erfahrung dadurch hergestellt, dass für sehr kleine Dichten die Reibungs- und Wärmeleitungsgesetze eine Modifikation erfahren, indem im ersteren Falle erhebliche Gleitung, im letzteren ein Temperatursprung auftritt. Vgl. *Kundt* und *Warburg*⁹⁶⁾, sowie *Smoluchowski*⁹⁷⁾. Diese Autoren behandeln das Problem sowohl experimentell als auch theoretisch.

Sowohl die Reibungskonstante als auch die Wärmeleitungskonstante ergeben sich der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional, und zwar ist dieses Resultat unabhängig von den Ungenauigkeiten der besprochenen Rechnung, sobald die Moleküle als undeformierbare vollkommen elastische Körper betrachtet werden, wie sich durch blosser Betrachtung der Dimensionen der betreffenden Grössen zeigen lässt. Die Erfahrung lehrt, dass beide Koeffizienten mit wachsender Temperatur rascher ansteigen. Dies kann aus der Annahme erklärt werden, dass die Moleküle nicht starr sind, sondern um so tiefer in einander eindringen, je heftiger sie auf einander stossen⁹⁸⁾.

91) *Loschmid*, Wien Ber. 52 (1865), p. 395.

92) *L. Meyer*, Ann. Chem. Pharm., 5. Suppl.-Bd. (1867), p. 129.

93) *Stoney*, Phil. Mag. (4) 46 (1873), p. 463; Pap. 2 p. 372.

94) *Kelvin*, Nature, März 1870; Sill. J. 5 (50), p. 33, 258; Rep. Brit. Ass. 84.

95) *Jeans*, Phil. mag. (6) 8 (1904), p. 692.

96) *Kundt* u. *Warburg*, Ann. Phys. Chem. 155 (1875), p. 337, 525; 156 (1875), p. 171.

97) *v. Smoluchowski*, Ann. Phys. Chem. 64 (1898), p. 101; Wien Ber. 108^{2a} (1899), p. 5.

98) *Stefan*, Wien Ber. 65² (1872), p. 339.

In der That zeigt sich ein anderes Gesetz der Abhängigkeit von der Temperatur, wenn man die Moleküle als sich abstossende Kraftzentra betrachtet (vgl. Nr. 25).

21. Andere Berechnung des typischen Falles der Diffusion.

Die Rechnungen *Maxwell's* über den typischen Fall der Diffusion zweier Gase ohne poröse Scheidewände wurden von *Meyer*⁹⁹⁾ vervollständigt. Derselbe gelangt jedoch zu einer Veränderlichkeit der Diffusionskonstante, bei wechselndem Mischungsverhältnisse der Gase, welche jedenfalls weit grösser ist, als es die Experimente zulassen. *Tait*¹⁰⁰⁾ hat ebenfalls die Diffusion ohne poröse Scheidewände unter Berücksichtigung des *Maxwell's*chen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes untersucht.

*Stefan*¹⁰¹⁾ stellte eine Theorie der Gasdiffusion ohne poröse Scheidewände auf, welche nur teilweise auf dem Boden der kinetischen Gastheorie steht, indem er den Satz, dass jedes Gas bei der Diffusion durch das andere einen Widerstand erfährt, welchen *Maxwell* aus seiner später zu besprechenden Theorie (Nr. 24) kinetisch begründet, einfach unbewiesen als Axiom hinstellt. Daraus ergibt sich dann der Diffusionskoeffizient unabhängig vom Mischungsverhältnisse, wie es auch *Maxwell* in jener später zu betrachtenden Theorie findet. Aus einem ähnlichen Axiome entwickelt *Stefan* eine kinetische Theorie der Diffusion durch poröse Scheidewände. Eine Kritik der verschiedenen Theorien der Gasdiffusionen sowie eine Berechnung aus seinen Anschauungen giebt *Sutherland*¹⁰²⁾.

Unter der Voraussetzung, dass die Moleküle undeformierbare, vollkommen elastische Körperchen seien, ergibt sich der Diffusionskoeffizient verkehrt proportional dem Gesamtdrucke, und direkt proportional der $\frac{3}{2}$ ten Potenz der absoluten Temperatur. Erstere Konsequenz wurde durch die Erfahrung bestätigt. Auch der absolute Wert der Diffusionskonstante verschiedener Gaspaare, wie ihn die kinetische Gastheorie liefert, stimmt wenigstens beiläufig mit der Erfahrung.

Aus der Beziehung der Reibungs-, Wärmeleitungs- und Diffusionskonstanten chemisch zusammengesetzter Gase mit denen der Bestandteile lassen sich Schlüsse über die Volumina, Querschnitte und Durchmesser der Moleküle ziehen¹⁰³⁾.

99) *O. E. Meyer*, Gastheorie, 1. Aufl., p. 327; 2. Aufl., p. 116.

100) *Tait*, Edinb. Trans. 33 (1887), p. 266.

101) *Stefan*, Wien. Ber. 63² (1871), p. 63; 65² (1872), p. 323.

102) *Sutherland*, Phil. mag. (5) 38 (1894), p. 1.

103) *O. E. Meyer*, Gastheorie, 1. Aufl., § 104; 2. Aufl., § 119.