Daraus ergiebt 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

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

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

$$\bar{r} = \bar{c}\sqrt{2}. \tag{29}$$

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

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

wobei

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

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 Gasmoleküle 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:

$$\nu = \pi n \sigma^2 c. \tag{32}$$

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

$$\nu = \pi n \sigma^2 \bar{r}. \tag{33}$$

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),

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

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

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

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]).

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

63b) *Maxwell* l. c. in Anm. 63a; *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 Entwickelungen 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 erfuhr[65]).

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.