Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Herrn Prof. Dr. K. Weihrauch
mit vorzüglichster Hochachtung
der Verfasser.

# Ueber die Geschwindigkeit, mit welcher Gase den Maxwell'schen Zustand erreichen.

Von

**Ladislaus Natanson.**

Separat-Abdruck aus den

Annalen der Physik und Chemie.

Neue Folge. Band XXXIV.

1888.



**Leipzig.**

Johann Ambrosius Barth.

# *Ueber die Geschwindigkeit, mit welcher Gase den Maxwell'schen Zustand erreichen; von Ladislaus Natanson.*

In seinen „Illustrations of the dynamical theory of gases" hat Maxwell den Satz ausgesprochen, dass die Zahl derjenigen Molecüle, die sich in einem Gase mit einer zwischen $v$ und $v + dv$ enthaltenen Geschwindigkeit bewegen,

$$\frac{4\,N}{\alpha^3 \sqrt{\pi}}\, v^2\, e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}}\, dv$$

gleich ist, wenn sich das Gas im Wärmegleichgewicht befindet. Hierin bedeutet $N$ die Gesammtzahl der Molecüle, $\alpha$ die wahrscheinlichste Geschwindigkeit (Geschwindigkeitsmodulus). Bereits Maxwell hat hervorgehoben, dass dieses Gesetz nur annähernd in der Natur erfüllt sein könne, da es in voller Strenge nur auf den Fall von unendlich grossem $N$ anzuwenden wäre. Hr. Boltzmann, welchem man den exacten Beweis dieses Gesetzes verdankt, hat weiter gezeigt, dass dasselbe noch aus anderem Grunde eine Annäherung ist; sollte es nämlich strenge Geltung haben, so müsste die Zeitdauer eines Zusammenstosses gegen die Zeit, die zwischen zwei Zusammenstössen vergeht, verschwinden, was nur annäherungsweise den thatsächlichen Verhältnissen entsprechen kann. Das Maxwell'sche Gesetz hat man demnach als Grenze anzusehen, welcher sich das wahre Vertheilungsgesetz in Gasen nähert, wenn die Anzahl der Molecüle unbegrenzt wächst, und die Dauer der Zusammenstösse immer mehr abnimmt.

Ich glaube, eine weitere Beschränkung hinzufügen zu dürfen. Stellen wir uns ein ideelles Gas vor, welches sowohl die Maxwell'sche, wie die Boltzmann'sche Bedingung erfüllen mag. Wir stören dessen Zustand[1]) in beliebiger Weise und überlassen es sich selbst. Das Gas nähert sich zwar dem durch das Maxwell'sche Gesetz vorgeschriebenen Zustande, jedoch nimmt die Geschwindigkeit dieses Vorganges mehr und mehr ab, je näher der schliessliche (Maxwell'sche) Zustand ist. Mit anderen Worten, die Annäherung ist asymptotisch. Und obwohl das Gas sehr schnell solche Zustände annimmt, die vom Maxwell'schen nur wenig abweichen, so wird es doch genau den Maxwell'schen Zustand erst nach Ablauf unendlich langer Zeit erreichen.

Von der Richtigkeit dieser Sätze war ich schon seit längerer Zeit überzeugt.[2]) Vor kurzem hat nun Hr. Tait[3]) ein damit verwandtes Problem behandelt (worauf ich weiter unten eingehen will), und in einer eben erschienenen Abhandlung[4]) hat Hr. Boltzmann die im Titel angeführte Frage berührt. Es sei mir gestattet, zur weiteren Beleuchtung des Gegenstandes einige Betrachtungen hier mitzutheilen.

1. Das Problem ist folgendes: Ein Gas, welches aus $N$ einatomigen Molecülen besteht, ist zur Zeit $t = 0$ in einem beliebigen Zustande begriffen, wird jedoch von diesem Augenblicke an sich selbst überlassen. Die gesammte lebendige Kraft soll $N.L$ betragen. Welchem schliesslichen Zustande das Gas zustreben wird, hat Hr. Boltzmann in seinen „Weiteren Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolecülen“[5]) und in späteren Abhandlungen in vollständigster Weise erläutert; wir aber wollen das Gesetz suchen, welches bestimmt, in welcher Weise das Gas diesem schliesslichen Zustande zustrebt. Dazu will ich mich einer Methode bedienen, die zuerst in den „Weiteren Studien“ angewandt worden ist, auch manche Bezeichnungen dieser Abhandlung werde ich behalten. Wir setzen, dass die Molecüle nicht im Stande sind, eine Reihe continuirlich ineinander übergehender Werthe der lebendigen Kraft anzunehmen, sondern nur folgende Werthe derselben:

1) Mit dem Worte Zustand soll immer eine gewisse Vertheilungsart der Geschwindigkeiten auf die Gasmolecüle bezeichnet werden.

2) In meiner Magisterschrift (Ueber die kinetische Theorie unvollkommener Gase, Dorpat, 1887) sind sie z. B. als These 6 angeführt.

3) Tait, Trans. of the Roy. Soc. of Edinb. **33.** p. 82. 1886.

4) Boltzmann, Phil. Mag. (5) **25.** p. 88. 1888.

5) Boltzmann, Wien. Ber. **66.** p. 397. 1872.



(1) $$\varepsilon,\ 2\varepsilon,\ 3\varepsilon,\ \ldots\ldots\ldots,\ p\varepsilon.$$

Zugleich wollen wir $L = \lambda\varepsilon$ setzen. Zur Zeit $t$ soll das Gas aus $w_1$ Molecülen mit der lebendigen Kraft $\varepsilon$, aus $w_2$ Molecülen mit der lebendigen Kraft $2\varepsilon, \ldots$, aus $w_p$ Molecülen mit der lebendigen Kraft $p\varepsilon$ bestehen. Die Grössen $w$ sind mit der Zeit variabel, müssen jedoch stets den Gleichungen:

(2) $$w_1 + w_2 + w_3 + \ldots\ldots + w_p = N,$$

(3) $$w_1 + 2w_2 + 3w_3 + \ldots\ldots + pw_p = N.\lambda$$

genügen. Wir wollen nun ganz wie Hr. Boltzmann in der citirten Abhandlung verfahren. Die Grössen $w$ ändern sich durch Zusammenstösse; von diesen wollen wir nur voraussetzen, dass in ihnen die Summe der lebendigen Kräfte beider Molecüle erhalten bleibt. Sind also $m\varepsilon, n\varepsilon$ die lebendigen Kräfte der Molecüle vor, und $\mu\varepsilon, \nu\varepsilon$ die lebendigen Kräfte nach dem Zusammenstosse, so soll immer:

(4) $$m + n = \mu + \nu$$

sein. Durch jeden Zusammenstoss von solcher Beschaffenheit wird $w_\mu$ und $w_\nu$ um eine Einheit vergrössert, $w_m$ und $w_n$ um eine Einheit vermindert. Ist also $N_{\mu,\nu}^{m,n}$ die Zahl der Zusammenstösse, die während der Zeit $\Delta t$ so geschehen, dass die lebendigen Kräfte vor dem Stosse $m\varepsilon, n\varepsilon$ und nach demselben $\mu\varepsilon, \nu\varepsilon$ sind, so haben wir die Aenderung $\Delta w_i$ von $w_i$ während der Zeit $\Delta t$ folgendermassen zu bilden:

(5) $$\begin{aligned} \Delta w_i = &- N_{i,1}^{i,1} - N_{i-1,2}^{i,1} - \cdots\cdots - N_{2,i-1}^{i,1} - N_{1,i}^{i,1} \\ &+ N_{i,1}^{i,1} + N_{i,1}^{i-1,2} + \cdots\cdots + N_{i,1}^{2,i-1} + N_{i,1}^{1,i} \\ &- N_{i+1,1}^{i,2} - N_{i,2}^{i,2} - \cdots\cdots - N_{2,i}^{i,2} - N_{1,i+1}^{i,2} \\ &+ N_{i,2}^{i+1,1} + N_{i,2}^{i,2} + \cdots\cdots + N_{i,2}^{2,i} + N_{i,2}^{1,i+1} \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}$$

*

$$(5)\qquad \begin{aligned} & - N^{i,l}_{i+l-1,1} - N^{i,l}_{i+l-2,2} - \cdots\cdots - N^{i,l}_{2,i+l-2} - N^{i,l}_{1,i+l-1} \\ & + N^{i+l-1,1}_{i,l} + N^{i+l-2,2}_{i,l} + \cdots\cdots + N^{2,i+l-2}_{i,l} + N^{1,i+l-1}_{i,l} \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots [1] \\ & - N^{i,p-i+1}_{p,1} - N^{i,p-i+1}_{p-1,2} - \cdots\cdots - N^{i,p-i+1}_{2,p-1} - N^{i,p-i+1}_{1,p} \\ & + N^{p,1}_{i,p-i+1} + N^{p-1,2}_{i,p-i+1} + \cdots\cdots + N^{2,p-1}_{i,p-i+1} + N^{1,p}_{i,p-i+1} \\ & \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ & - N^{i,p}_{p,i} - N^{i,p}_{p-1,i+1} - \cdots\cdots - N^{i,p}_{i+1,p-1} - N^{i,p}_{i,p} \\ & + N^{p,i}_{i,p} + N^{p-1,i+1}_{i,p} + \cdots\cdots + N^{i+1,p-1}_{i,p} + N^{i,p}_{i,p}.\ [2] \end{aligned}$$

In der mehrmals citirten Abhandlung Hrn. Boltzmann's ist der Beweis enthalten, dass:

$$(6)\qquad N^{m,n}_{\mu,\nu} = \Delta t \frac{w_m w_n}{\sqrt{m\,n}} B^{m,n}_{\mu,\nu}$$

ist, worin $B^{m,n}_{\mu,\nu}$ eine $m, n, \mu, \nu$ enthaltende, von der Zeit vollkommen unabhängige Function bezeichnet, die folgende Eigenschaft besitzt:

$$(7)\qquad B^{m,n}_{\mu,\nu} = B^{\mu,\nu}_{m,n}.$$

Setzt man (6) und (7) in (5) ein, und berücksichtigt, dass die Molecüle keine anderen als die $p$ lebendigen Kräfte der Reihe (1) annehmen können, so findet man:

$$(8)\left\{\begin{aligned} \frac{\Delta w_i}{\Delta t} &= \sum_{l=1}^{l=p-i+1} \sum_{k=1}^{k=i+l-1} B^{i,l}_{i+l-k,k}\left(\frac{w_{i+l-k}\, w_k}{\sqrt{(i+l-k)k}} - \frac{w_i w_l}{\sqrt{i.l}}\right) \\ &+ \sum_{l=p-i+2}^{l=p} \sum_{k=0}^{k=2p-i-l} B^{i,l}_{p-k,i-p+l+k}\left(\frac{w_{p-k}\, w_{i-p+l+k}}{\sqrt{(p-k)(i-p+l+k)}} - \frac{w_i w_l}{\sqrt{i.l}}\right). \end{aligned}\right.$$

Hierin[3] setzen wir $\sqrt{i}.u_i = w_i$ und lassen $\Delta t$ beständig abnehmen; es kommt:

---

1) Diese Bildungsweise gilt nur, bis $i + l - 1$ gleich $p$ geworden ist. Denn grösser als $p\varepsilon$ kann keine lebendige Kraft werden.

2) Der Vollständigkeit halber werden hier absichtlich Glieder gezählt, die gleich Null sind, oder sich mit anderen tilgen.

3) Die zweite Summe könnte noch geschrieben werden:

$$\sum_{j=2}^{j=i} \sum_{k=0}^{k=p-j} B^{i,p-i+j}_{p-k,k+j}\left(\frac{w_{p-k}\, w_{k+j}}{\sqrt{(p-k)(k+j)}} - \frac{w_i\, w_{p-i+j}}{\sqrt{i(p-i+j)}}\right).$$



$$(9)\left\{\begin{aligned} \sqrt{i}\frac{du_i}{dt} &= \sum_{l=1}^{l=p-i+1} \sum_{k=1}^{k=i+l-1} B^{i,l}_{i+l-k,k}\left(u_{i+l-k} u_k - u_i u_l\right) \\ &+ \sum_{l=p-i+2}^{l=p} \sum_{k=0}^{k=2p-i+l} B^{i,l}_{p-k,i-p+l+k}\left(u_{p-k} u_{i-p+l+k} - u_i u_l\right), \end{aligned}\right.$$

ein System von $p$ Differentialgleichungen, welches in Verbindung mit (2) und (3) die Abhängigkeit der Grössen $u$ von der Zeit bestimmt.

2. Ich setze nun $p=3$ und untersuche diesen speciellen Fall etwas näher. Das System (9) reducirt sich auf:

$$(1_a)\quad \frac{du_1}{dt} = B(u_2{}^2 - u_1 u_3), \qquad (1_b)\quad \sqrt{2}\frac{du_2}{dt} = 2B(u_1 u_3 - u_2{}^2);$$

$$(1_c)\qquad \sqrt{3}\frac{du_3}{dt} = B(u_2{}^2 - u_1 u_3),$$

worin anstatt $B^{1,3}_{2,2}$ einfach $B$ geschrieben ist. Die Bedingungsgleichungen haben die Gestalt:

$$(2)\qquad u_1 + \sqrt{2}u_2 + \sqrt{3}u_3 = N \qquad \text{und:}$$

$$(3)\qquad u_1 + 2\sqrt{2}u_2 + 3\sqrt{3}u_3 = N.\lambda.$$

Anstatt $u_2{}^2 - u_1 u_3$ kann man demnach $a + b u_3 + c u_3{}^2$ setzen, wenn:

$$(4)\qquad a = N^2\frac{(\lambda-1)^2}{2};\quad b = N[2(\sqrt{3}-1) - \lambda(2\sqrt{3}-1)];\quad c = 6 - \sqrt{3}$$

angenommen wird. Die Coëfficienten $a$, $b$, $c$ können also von $N$ und $\lambda$ abhängig gedacht werden; $N$ und $\lambda$ haben gegebene, Druck und Temperatur definirende Werthe. Diese Coëfficienten kann man noch in anderer Weise berechnen. Hr. Boltzmann hat bewiesen, dass im vorliegenden Falle das Gas sich einem Zustande nähert, welcher nicht mehr verlassen wird. Ist dieser Zustand eingetreten, so sollen die Grössen $u_1$, $u_2$, $u_3$ die Werthe $U_1$, $U_2$, $U_3$ angenommen haben. Aus $(1_a)$, $(1_b)$, $(1_c)$ folgt aber:

$$(5)\qquad du_1 = -\sqrt{\tfrac{1}{2}}\,du_2 = \sqrt{3}\,du_3,$$

und daraus ergibt sich:

$$(6)\quad \left\{\begin{aligned} & u_1 + \frac{u_2}{\sqrt{2}} = U_1 + \frac{U_2}{\sqrt{2}};\quad u_1 - \sqrt{3}u_3 = U_1 - \sqrt{3}U_3; \\ & u_2 + \sqrt{6}u_3 = U_2 + \sqrt{6}U_3. \end{aligned}\right.$$

Man kann daher $u_2^2 - u_1 u_3$ in die Form $a + b u_3 + c u_3^2$ bringen, wenn man:

$$(7)\quad \begin{cases} a = U_2^2 + 6\,U_3^2 + 2\sqrt{6}\,U_2\,U_3; \\ b = -[2\sqrt{6}\,U_2 + U_1 + (12 - \sqrt{3})\,U_3; \quad c = 6 - \sqrt{3} \end{cases}$$

setzt. Die Gl. ($1_c$) nimmt die Gestalt an:

$$(8)\quad \frac{d u_3}{a + b u_3 + c u_3^2} = \frac{B}{\sqrt{3}}\,dt,$$

und wird, da $b^2 - 4ac$ stets positiv ist, unmittelbar integrirt zu:

$$(9)\quad \frac{2 c u_3 + b + \sqrt{k}}{2 c u_3 + b - \sqrt{k}} = A\,e^{-t/T}.$$

Mit $k$ ist $b^2 - 4ac$, mit $T$ ist $\sqrt{3}/B\sqrt{k}$, mit $A$ eine vom Anfangszustande abhängige Constante bezeichnet. Die erhaltene Gleichung lässt sich noch in folgender Weise umformen:

$$(10)\quad u_3 = -\frac{b}{2c} - \frac{\sqrt{k}}{2c} \cdot \frac{1 + A\,e^{-t/T}}{1 - A\,e^{-t/T}} = -\frac{b + \sqrt{k}}{2c} - \frac{\sqrt{k}}{c} \cdot \frac{A\,e^{-t/T}}{1 - A\,e^{-t/T}}.$$

Diese Gleichung gibt die Anzahl der Molecüle (mit $\sqrt{3}$ dividirt) an, die die lebendige Kraft $3\varepsilon$ haben, und zwar nicht mehr für den schliesslichen Zustand des Wärmegleichgewichtes, sondern für eine beliebige Zeit $t$. Da der schliessliche Zustand mit der Zeit nicht weiter veränderlich sein soll, so kann er erst nach Ablauf unendlich langer Zeit eintreten. Dann verschwindet das zweite Glied auf der rechten Seite von (10), und es wird:

$$(11)\quad U_3 = -\frac{b + \sqrt{k}}{2c},$$

sodass Gl. (10) auch als:

$$(12)\quad u_3 = U_3 - \frac{\sqrt{k}}{c} \cdot \frac{A\,e^{-t/T}}{1 - A\,e^{-t/T}}$$

geschrieben werden kann. Dass $U_3$ gerade diejenige Grösse ist, welche für $u_3$ vom Maxwell'schen Gesetze gefordert wird, ersieht man daraus, dass $-(b + \sqrt{k})/2c$ eine Wurzel der Gleichung $a + b u_3 + c u_3^2 = 0$ ist; diese letztere nimmt unter Berücksichtigung von (7) die Form $U_1 U_3 = U_2^2$ an, die nach Boltzmann im vorliegenden Falle mit dem Maxwell'schen Gesetze gleichbedeutend ist.

Von der Gl. (12) ausgehend, können wir nun weiter unter Zuhülfenahme von (6) Formeln für $u_1$ und $u_2$ erhalten:



$$(13)\quad u_1 = U_1 - \sqrt{3}\,\frac{\sqrt{k}}{c} \cdot \frac{A\,e^{-t/T}}{1 - A\,e^{-t/T}},$$

$$(14)\quad u_2 = U_2 + \sqrt{6}\,\frac{\sqrt{k}}{c} \cdot \frac{A\,e^{-t/T}}{1 - A\,e^{-t/T}};$$

sie genügen natürlich den Gleichungen (2) und (3), indem in den Summen $u_1 + \sqrt{2}\,u_2 + \sqrt{3}\,u_3$, $u_1 + 2\sqrt{2}\,u_2 + 3\sqrt{3}\,u_3$ alles verschwindet, was von der Zeit abhängig ist. Will man endlich zu den uns eigentlich interessirenden Zahlen $w$ wiederkehren, so setzt man $\sqrt{i}\,U_i = W_i$ und findet:

$$(15)\quad w_1 = W_1 - \sqrt{3}\,\frac{\sqrt{k}}{c}\,\frac{A\,e^{-t/T}}{1 - A\,e^{-t/T}},$$

$$(16)\quad w_2 = W_2 + 2\sqrt{3}\,\frac{\sqrt{k}}{c}\,\frac{A\,e^{-t/T}}{1 - A\,e^{-t/T}},$$

$$(17)\quad w_3 = W_3 - \sqrt{3}\,\frac{\sqrt{k}}{c}\,\frac{A\,e^{-t/T}}{1 - A\,e^{-t/T}}.$$

Hierin sind $w_i$ die veränderlichen, $W_i$ die Maxwell'schen Werthe der Molecülzahlen, welche eine lebendige Kraft $i\varepsilon$ haben; $k$, $c$, $T$, $A$ sind Constanten.

Zwei Bemerkungen mögen hier Platz finden. Wir haben gesehen, dass der Maxwell'sche Zustand erreicht wird, wenn die Grösse $u_2^2 - u_1 u_3$, die ich $f$ nennen will, verschwindet. Interessant ist also nachzusuchen, welchen allgemeinen, die Zeit enthaltenden Ausdruck $f$ hat. Da nach ($1_c$) $Bf = \sqrt{3}\,du_3/dt$ ist, so findet man leicht:

$$(18)\quad f = \frac{k}{c} \cdot \frac{A\,e^{-t/T}}{(1 - A\,e^{-t/T})^2},$$

oder auch, wenn mit $f_0$ der der Zeit $t = 0$ entsprechende Werth von $f$ bezeichnet wird:

$$(19)\quad f = f_0\,\frac{e^{-t/T}}{(1 - A\,e^{-t/T})^2}.$$

Die hier vorkommende Grösse $T$ hat die Bedeutung einer Zeitperiode. Sie ist von derselben Grössenordnung wie $1/B.N$ (das Gasvolumen ist gleich Eins gesetzt), und $B$ ist von der Grössenordnung $\pi R^2 \alpha$, wenn mit $R$ der Radius der sogenannten Molecularsphäre oder die Anfangsentfernung zweier zusammenstossender Molecüle bezeichnet wird. Man findet[1]), dass die Grössenordnung von $T$ für 1 ccm Sauerstoff z. B. bei $0^0$ C. und Atmosphärendruck auf $10^{-9}$ Sec. geschätzt werden kann. Dies führt zu den in der Einleitung aufgestellten Sätzen.

Betrachten wir die ausgeführten Rechnungen, so ersehen wir, dass, wie oben für $u_3$, ein ganz analoger Weg für $u_1$ oder $u_2$ eingeschlagen werden könnte. Wir hätten alsdann neue, den vorigen $a, b, c, k, T, A$ entsprechende Constanten einzuführen; die resultirenden Formeln wären dadurch unwesentlich geändert. Bezeichnen wir die Grösse $\sqrt{k}.Ae^{-t/T}/c(1-Ae^{-t/T})$ mit den auf $u_i$ sich beziehenden Constanten $A$, $k$, $c$, $T$ mit $\Theta_i$ (die in den bisherigen Formeln vorkommende Grösse demnach mit $\Theta_3$) so können wir folgendes Gleichungensystem aufstellen:

$$(20)\begin{cases} w_1 = W_1 - \Theta_1, & w_1 = W_1 - \sqrt{\tfrac{1}{2}}\,\Theta_2, \quad w_1 = W_1 - \sqrt{3}\,\Theta_3, \\ w_2 = W_2 + 2\,\Theta_1, & w_2 = W_2 + \sqrt{2}\,\Theta_2, \quad w_2 = W_2 + 2\sqrt{3}\,\Theta_3, \\ w_3 = W_3 - \Theta_1, & w_3 = W_3 - \sqrt{\tfrac{1}{2}}\,\Theta_2, \quad w_3 = W_3 - \sqrt{3}\,\Theta_3. \end{cases}$$

Addiren wir jede drei Gleichungen, die in einer Horizontallinie stehen, untereinander und bezeichnen $\Theta_1 + \sqrt{\tfrac{1}{2}}\,\Theta_2 + \sqrt{3}\,\Theta_3$ mit $3\vartheta$, so kommt:

$$(21)\qquad w_1 = W_1 - \vartheta, \quad w_2 = W_2 + 2\vartheta, \quad w_3 = W_3 - \vartheta;$$

$\vartheta$ ist eine Function, die mit unendlich wachsender Zeitdauer gegen Null convergirt.

3. In complicirteren Fällen stehen nun eingehenderer Behandlung analytische Schwierigkeiten im Wege. Wird z. B. $p = 4$ angenommen, so findet man, dass die Lösung des Problems in den Gleichungen:

$$(1)\qquad \begin{cases} \dfrac{du_3}{dt} = a u_3^2 + b u_4^2 + c u_3 u_4 + e u_3 + f u_4, \\ \dfrac{du_4}{dt} = a' u_3^2 + b' u_4^2 + c' u_3 u_4 + e' u_3 + f' u_4 \end{cases}$$

enthalten ist; die Integration derselben bietet indessen Schwierigkeiten. Um aber zur Grenze ($p = \infty$) übergehen zu können, wäre eine ganz allgemeine Integration eines Systems von $(p-2)$ quadratischen Differentialgleichungen erster Ordnung erforderlich. Uebrigens lässt sich ohne Integration erkennen, dass die Function $f(x, t)$, die die Wahrscheinlichkeit einer zwischen $x$ und $x + dx$ enthaltenen lebendigen Kraft zu einer beliebigen Zeit $t$ angiebt, die Variable $t$ „asymptotisch“ enthalten muss. Dies erhellt aus der Gleichung, die Hr. Boltzmann in den „Weiteren Studien“, unter (16) als Fundamentalgleichung für die Veränderung der Function $f(x, t)$ aufstellt. Ist die lebendige Kraft des einen Molecüls vor dem Stosse zwischen $x$ und $x + dx$, nach dem Stosse zwischen $\xi$ und $\xi + d\xi$ enthalten; die des anderen vor dem Stosse zwischen $x'$ und $x' + dx'$, nach dem Stosse zwischen $\xi'$ und $\xi' + d\xi'$ enthalten, bezeichnet $\psi(x, x', \xi)$ eine der vorigen Grösse $\sqrt{mn}.B^{m,n}_{\mu,\nu}$ entsprechende, die Natur des Stosses bestimmende Function, so ist:

$$(2)\qquad \frac{df(x,t)}{dt} = \int_0^\infty\int_0^{x+x'} \left[\frac{f(\xi,t)}{\sqrt{\xi}}\cdot\frac{f(\xi',t)}{\sqrt{\xi'}} - \frac{f(x,t)}{\sqrt{x}}\cdot\frac{f(x',t)}{\sqrt{x'}}\right]\cdot\sqrt{xx'}\,.\,\psi(x,x',\xi)\,dx'\,d\xi$$

die Boltzmann'sche Gleichung. Je näher der Maxwell'sche Zustand ist, um so kleiner wird die eingeklammerte Differenz (die der obigen $u_2^2 - u_1 u_3$ entspricht); dann aber nimmt $df(x,t)/dt$ immer mehr ab, d. h. die Geschwindigkeit, mit welcher sich das Gas dem Endzustande nähert, nimmt mehr und mehr ab. Dieser Maxwell'sche Endzustand wird also nach unendlich langer Zeit erreicht. Was aber die Function $f(x,t)$ betrifft, so darf man vorläufig voraussetzen, dass die Anzahl von Molecülen, die zu einer Zeit $t$, wenn Wärmegleichgewicht noch nicht eingetreten ist, eine zwischen $v$ und $v + dv$ enthaltene Geschwindigkeit haben, durch:

$$(3)\qquad \frac{4N}{\alpha^3\sqrt{\pi}}\left(v^2 e^{-\frac{v^2}{\alpha^2}} - \varphi(v)\,\frac{e^{-t/T}}{1 - Ae^{-t/T}}\right)dv$$

gegeben ist. Hierin sind $\varphi(v)$, $A$ und $T$ unbekannte Functionen von $v$, die $t$ nicht enthalten, und folgende Gleichungen:

$$(4)\ \int_0^\infty \varphi(v)\,\frac{e^{-t/T}}{1 - Ae^{-t/T}}\,dv = o, \qquad (5)\ \int_0^\infty v^2\varphi(v)\,\frac{e^{-t/T}}{1 - Ae^{-t/T}}\,dv = o,$$

identisch erfüllen.

1) Eine vollkommen analoge Grösse $T$ hat schon Hr. Tait in derselben Weise berechnet (§ 4).

4. In §§ 23 und 24 seiner ersten Abhandlung „On the foundations" u. s. w. hat Hr. Tait, um eine Vorstellung von der Geschwindigkeit zu erhalten, mit welcher Gase dem Maxwell'schen Zustande zustreben, folgendes Problem behandelt: die Energie zu berechnen, welche in einem Gasgemenge von $N_1$ Molecülen mit der Masse $m_1$ und $N_2$ Molecülen mit der Masse $m_2$ — den Molecülen $m_1$ von Seiten der Molecüle $m_2$ in der Zeiteinheit abgegeben wird. Die gleiche Energiemenge habe ich (unter etwas anderen Annahmen, als Hr. Tait) berechnet.[1] Es seien $\alpha, \beta$ die wahrscheinlichsten Geschwindigkeiten für beide Gase, $R$ die charakteristische Entfernung des Zusammenstosses $m_1 m_2$. Ich finde die erwähnte Energiemenge zu:

$$(1)\left\{\begin{aligned} & 16\sqrt{\pi}\,\frac{m_1 m_2}{(m_1+m_2)^2}\,\cdot \\ & N_1 N_2 R^2 \frac{(m_2\beta^2 - m_1\alpha^2)}{(\alpha^2+\beta^2)^{5/2}} \int_0^\infty \int_0^{\frac{\pi}{2}} w^5 e^{-w^2/(\alpha^2+\beta^2)} \sin^2\omega \sin\psi \cos\psi \, d\psi \, dw. \end{aligned}\right.$$

Wirken aber die Molecüle in der Entfernung $R$ wie elastische Kugeln aufeinander, so hat das Doppelintegral den Werth $(\alpha^2+\beta^2)^3/4$, und obige Energiemenge hat die Grösse:

$$(2)\qquad 4\sqrt{\pi}\,\frac{m_1 m_2}{(m_1+m_2)^2} N_1 N_2 R^2 \sqrt{\alpha^2+\beta^2}\,(m_2\beta^2 - m_1\alpha^2)\cdot$$

Wird hierin $\frac{3}{4} N_1 m_1 \alpha^2$ mit $\omega$, $\frac{3}{4} N_2 m_2 \beta^2$ mit $\varrho$, $1/\alpha^2$ mit $h$, $1/\beta^2$ mit $k$, weiter $m_1$, $m_2$, $N_1$, $N_2$, $R$ mit $P$, $Q$, $m$, $n$, $s$ ersetzt, so erhält man aus (2) die von Hrn. Tait gegebene Grösse, welche er in der Form einer Differentialgleichung schreibt, indem (2) dem Differentialquotienten $d(\frac{3}{4} N_1 m_1 \alpha^2)/dt$ gleichgesetzt wird. Diese Gleichung wird angenähert integrirt, unter der Annahme, dass $\sqrt{\alpha^2+\beta^2}$ constant ist. Für den Zweck der betreffenden Betrachtungen genügte dies vollständig; indessen kann (wie auch Hr. Tait mir brieflich mitzutheilen die Güte hatte) die Integration genau ausgeführt werden. Ich setze dazu die constante Grösse $N_1 m_1 \alpha^2 + N_2 m_2 \beta^2$ gleich $N_2 L$, weiter bezeichne ich $N_1/N_2$ mit $n$, und $16 m_1 m_2 N_2 R^2 \sqrt{\pi}/3(m_1+m_2)^2$ mit $C$;

1) Lad. Natanson, Wied. Ann. **33.** p. 683. 1888.



$$(3)\qquad \frac{d}{dt}(m_1\alpha^2) = C\sqrt{\frac{L}{m_2} + \alpha^2\left(1 - n\frac{m_1}{m_2}\right)}\,(L - (n+1)m_1\alpha^2)$$

ist dann unsere Differentialgleichung. Setzt man weiter (wenn $m_2 \gtreqless n m_1$ ist, sonst ist Hrn. Tait's Gleichung streng richtig):

$$(4)\qquad \frac{L}{m_2} + \alpha^2\left(1 - n\frac{m_1}{m_2}\right) = y^2 \cdot L \cdot \frac{m_1+m_2}{m_1 m_2 (n+1)} \qquad \text{und:}$$

$$(5)\qquad C\sqrt{\frac{m_1+m_2}{m_1 m_2}(n+1)L} = \frac{1}{T},$$

so findet man aus (3):

$$(6)\qquad \frac{dy}{dt} = \frac{1}{2T}(1-y^2), \qquad \frac{1-y}{1+y} = A e^{-t/T}, \qquad y = \frac{1 - A e^{-t/T}}{1 + A e^{-t/T}}.$$

wo $A$ eine Constante ist. Man überzeugt sich leicht, dass:

$$(7)\qquad 1 - y^2 = \frac{m_2 - n m_1}{m_2 + m_1} \cdot \frac{m_2\beta^2 - m_1\alpha^2}{L},$$

folglich ist:

$$(8)\qquad m_2\beta^2 - m_1\alpha^2 = \frac{4(m_2+m_1)(N_1 m_1\alpha^2 + N_2 m_2\beta^2)}{N_2 m_2 - N_1 m_1}\,\frac{A e^{-t/T}}{(1 + A e^{-t/T})^2}.$$

Die Differenz $(m_2\beta^2 - m_1\alpha^2)$, die nach Maxwell's Theorem verschwinden muss, convergirt also gegen Null mit wachsendem $t$ nach obigem Gesetze. Die angenäherte Gleichung in Hrn. Tait's Abhandlung enthält nur den Zähler der Zeitfunction. Die Zeit $T$ berechnet Hr. Tait zu $0{,}73 \cdot 10^{-10}$ Secunden und weist darauf hin, dass schon nach Verlauf der überaus kurzen Zeit $4{,}6\,T$ die Differenz $m_2\beta^2 - m_1\alpha^2$ auf $1/100$ ihrer ursprünglichen Grösse herabsinken muss. Um so bemerkenswerther scheint mir zu sein, dass dieser übrig bleibende $1/100$. Theil, um vollständig zu verschwinden, der Ewigkeit bedarf.

Warschau, März 1888.