

STUDIORUM PROGRESSUS

Der kinetische Radius nichtkugelförmiger Moleküle

Von H. HADWIGER¹, Bern

I.

In diesem ersten Abschnitt wird der Begriff des kinetischen Radius eines Moleküls beliebiger konvexer Gestalt im Rahmen der elementaren kinetischen Theorie der Gase erklärt; die Ergebnisse der sich anschließenden Untersuchungen der vorliegenden Arbeit werden zusammenfassend erläutert und kurz diskutiert.

1. *Die mittlere Weglänge.* Eine fundamentale Größe der kinetischen Gastheorie ist die von CLAUSIUS eingeführte *mittlere Weglänge* λ , d. h. die mittlere Länge der Wegstrecke, die ein Molekül eines idealen Gases zwischen zwei konsekutiven Zusammenstößen mit anderen Molekülen zurücklegt. Bekanntlich sind verschiedene physikalisch bedeutsame Größen, wie beispielsweise der Koeffizient der inneren Reibung, der Wärmeleitungscoefficient u. a., von λ abhängig. Die von MAXWELL auf Grund des nach ihm benannten Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes für λ abgeleitete Formel lautet:

$$\lambda = \frac{1}{4\sqrt{2}\pi D \varrho^2}, \quad (1)$$

wobei D die *Dichte*, d. h. die Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit, und ϱ den *Radius* der kugelförmigen Moleküle bezeichnen.

Bei der geläufigen Ableitung der Formel (1) nach MAXWELL spielt naturgemäß die Voraussetzung über die geometrische Gestalt der Moleküle, d. h. die Annahme, daß es sich um kongruente Kugeln handelt, eine wesentliche Rolle.

Die folgenden Ausführungen sollen zeigen, daß neuere Ergebnisse der räumlichen Maßgeometrie konvexer Körper es nunmehr erlauben, die klassische Ableitung für die mittlere Weglänge zu wiederholen für den allgemeineren Fall, daß die Moleküle unter sich kongruente konvexe Körper sind. Das sich ergebende Resultat lautet

$$\lambda = \frac{4\sqrt{2}\pi}{D(M^2 + 4\pi F)}. \quad (2)$$

Hierbei bedeuten F die *Oberfläche* und M das *Integral der mittleren Krümmung* der durch die Moleküle repräsentierten konvexen Körper.

Auffallend ist hier der Umstand, daß λ nicht in direkter Weise vom *Volumen* V abhängig ist.

Die klassische CLAUSIUS-MAXWELLSche Formel (1) ist natürlich in (2) als Spezialfall enthalten; in der Tat hat man für eine Kugel vom Radius ϱ die Formeln $M = 4\pi\varrho$ und $F = 4\pi\varrho^2$; mit diesen Einsätzen geht (2) in (1) über.

2. *Der kinetische Radius.* Um die zahlreichen Formeln der elementaren kinetischen Gastheorie, in welche der Radius ϱ der kugelförmig angenommenen Moleküle eingeht, im Falle beliebig gestalteter Moleküle nicht alle neu schreiben zu müssen, ist es zweckmäßig, den *kinetischen Radius* ϱ einzuführen. Diesen kinetischen Radius eines beliebig gestalteten Moleküls definieren wir als Radius desjenigen kugelförmigen gedachten Moleküls,

das (bei gleichbleibender Dichte) dieselbe mittlere Weglänge veranlaßt wie das vorgegebene. Denkt man sich die nichtkugelförmigen Moleküle des idealen Gases alle durch kugelförmige vom Radius ϱ ersetzt, so bleiben demnach alle kinetischen Eigenschaften und Werte, insoweit sie nur von der mittleren Weglänge abhängig sind, unverändert. Durch Gleichsetzung von (1) und (2) ergibt sich so die Formel

$$\varrho = \sqrt{\frac{M^2 + 4\pi F}{32\pi^2}} \quad (3)$$

für den kinetischen Radius.

3. *Der Radienquotient.* Um verschieden gestaltete Moleküle vom Gesichtspunkt der kinetischen Gastheorie aus gegenseitig vergleichen zu können, ist es aus physikalischen Gründen gegeben, diese auf gleiches gemeinsames Volumen zu beziehen. Es sei ϱ_0 der *Volumradius* des Moleküls, d. h. ϱ_0 sei der Radius derjenigen Kugel, welche mit dem betrachteten Molekül volumgleich sei. Offenbar ist

$$\varrho_0 = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}}. \quad (4)$$

Ein nicht von der effektiven Größe, sondern nur von der Gestalt eines nichtkugelförmigen Moleküls abhängiges Maß für die kinetische Wirkung ist der ähnlichkeitssinvariante *Radienquotient*

$$\eta = \frac{\varrho}{\varrho_0}. \quad (5)$$

Er repräsentiert das Verhältnis von kinetischem Radius ϱ und Volumradius ϱ_0 .

Aus (3) und (4) erhält man

$$\eta = \alpha \sqrt{\frac{M^2 + 4\pi F}{V}}, \quad (6)$$

wobei die numerische Konstante α durch

$$\alpha = \sqrt[3]{\frac{\sqrt{2}}{192\pi^2}} = 0,090\,706\dots \quad (7)$$

gegeben ist. – In welcher Weise der Quotient η als Umrechnungsfaktor für die Grundformeln der kinetischen Gastheorie herangezogen werden kann, zeigt die folgende Diskussion über die mittlere Weglänge. Wir nehmen an, daß auf Grund der Dichte D und dem als bekannt vorausgesetzten Volumen V der Moleküle die mittlere Weglänge nach der klassischen Formel berechnet worden sei. Die hier übliche Annahme einer Kugelgestalt der Moleküle führt offenbar zwangsläufig dazu, in der Formel (1) den Volumradius ϱ_0 einzusetzen. Der sich so ergebende Wert sei λ_0 . Sind nun aber die Moleküle nicht kugelförmig, so hätte man mit Formel (2) rechnen sollen; dies ist indessen gleichbedeutend damit, in (1) den kinetischen Radius ϱ einzusetzen. Der sich so ergebende richtige oder korrigierte Wert λ hängt nun mit dem klassischen Wert λ_0 durch die Umrechnungsformel

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{\eta^2} \quad (8)$$

zusammen.

4. *Eine Extremaleigenschaft kugelförmiger Moleküle.* Für eine Kugel hat der mit (6) und (7) eingeführte Radienquotient den Wert $\eta = 1$. Nun gelten nach der vor allem von H. MINKOWSKI begründeten Maßgeometrie konvexer Körper die Ungleichungen

$$M^3 \geq 48\pi^2 V$$

¹ Mathematisches Seminar der Universität Bern.

und

$$F^3 \geq 36\pi V^2,$$

wobei das Gleichheitszeichen dann und nur dann gilt, wenn es sich um eine Kugel handelt. Die Folgerung für den Radienquotienten η ist nach (6) und (7) die Ungleichung

$$\eta \geq 1, \quad (9)$$

wobei das Gleichheitszeichen nur für kugelförmige Moleküle in Betracht fällt. Damit ist die Extremeigenschaft kugelförmiger Moleküle ausgedrückt, unter allen konvex geformten volumgleichen Molekülen den kleinstmöglichen Radienquotienten, also die größtmögliche mittlere Weglänge zu veranlassen.

5. *Rotationsellipsoidische Moleküle.* Der Radienquotient η soll nun für Rotationsellipsoide mit den Halbachsen a, a, b berechnet werden. Wegen der Ähnlichkeitsinvarianz ist η nur vom Achsenverhältnis

$$\kappa = \frac{b}{a} \quad (10)$$

abhängig. Die Wahl dieser besonderen elementaren einparametrischen Schar von Rotationskörpern bietet den Vorteil, flache oder scheibenförmige und auch lange oder stabförmige Formtypen simultan zu erfassen.

Als Prototyp scheibenförmiger Moleküle läßt sich ein Rotationsellipsoid mit $0 < \kappa < 1$ wählen. Für die drei fundamentalen Maßzahlen stehen in diesem Fall die folgenden Formeln zur Verfügung:

$$\left. \begin{aligned} M &= 2\pi a \left\{ \kappa + \frac{1}{\sqrt{1-\kappa^2}} \arccos \kappa \right\}; \\ F &= 2\pi a^2 \left\{ 1 + \frac{\kappa^2}{\sqrt{1-\kappa^2}} \ln \left(\frac{1+\sqrt{1-\kappa^2}}{\kappa} \right); \right. \\ V &= \frac{4\pi}{3} a^3 \kappa. \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

Als Prototyp stabförmiger Moleküle dient dagegen ein Rotationsellipsoid mit $1 < \kappa < \infty$. In diesem Fall gelten die Formeln:

$$\left. \begin{aligned} M &= 2\pi a \left\{ \kappa + \frac{1}{\sqrt{\kappa^2-1}} \ln (\kappa + \sqrt{\kappa^2-1}) \right\}; \\ F &= 2\pi a^2 \left\{ 1 + \frac{\kappa^2}{\sqrt{\kappa^2-1}} \arccos \frac{1}{\kappa} \right\}; \\ V &= \frac{4\pi}{3} a^3 \kappa. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Auf Grund von (11) und (12) können die Radienquotienten η nach (6) berechnet werden. Die unten folgende Tafel enthält einige Werte für flache und lange Typen. Das mit Abb. 1 wiedergegebene Diagramm illustriert die Abhängigkeit des η von κ . Der Tiefpunkt entspricht der Kugel bei $\kappa = 1$.

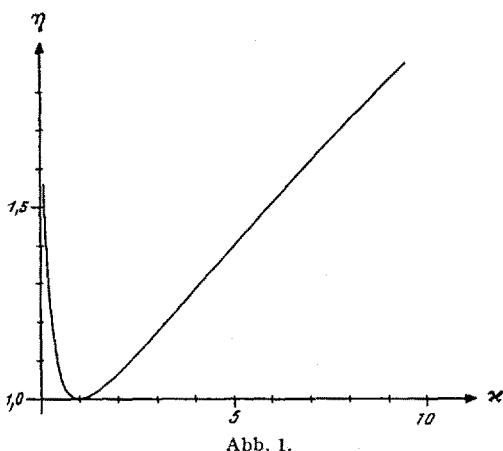


Abb. 1.

κ	η	κ	η
0,1	1,625	1	1,000
0,2	1,316	2	1,067
0,3	1,181	3	1,175
0,4	1,107	4	1,288
0,5	1,062	5	1,400
0,6	1,034	6	1,511
0,7	1,017	7	1,618
0,8	1,007	8	1,723
0,9	1,001	9	1,825
1,0	1,000	10	1,925

II.

Der folgende, zweite Abschnitt dient der Vorbereitung der mathematischen Beweisführung; insbesondere wird ein Satz der Maßgeometrie der konvexen Körper erläutert, dessen Anwendung die Herleitung des Hauptresultats der vorliegenden Arbeit stark vereinfacht.

6. *Die Maßzahlen eines konvexen Körpers.* In der Maßgeometrie konvexer Körper spielen drei Maßzahlen eine fundamentale Rolle, nämlich das Integral der mittleren Krümmung M , die Oberfläche F und das Volumen V . Diese drei einem konvexen Körper K zugewiesenen Werte treten in der Volumformel von J. STEINER als Koeffizienten auf. Diese lautet:

$$V_\sigma = V + F\sigma + M\sigma^2 + \frac{4\pi}{3}\sigma^3, \quad (13)$$

Hierbei ist V_σ das Volumen des äußeren Parallelkörpers K_σ von K , den man als Körper derjenigen Punkte erklären kann, welche von K einen σ nicht übertreffenden Abstand aufweisen.

7. *Ein Funktionalssatz.* Ist jedem konvexen Körper K eindeutig ein Funktionswert $\varphi(K)$ zugeordnet, so sprechen wir von einem Funktional. $\varphi(K)$ heißt *bewegungsinvariant*, wenn $\varphi(K) = \varphi(K')$ ist, falls K und K' kongruent sind; $\varphi(K)$ heißt *additiv*, wenn

$$\varphi(K'+K'') + \varphi(K'K'') = \varphi(K') + \varphi(K'')$$

ist, falls $K = K' + K''$ durch eine Ebene in die beiden konvexen Teile K' und K'' zerlegt ist; der Durchschnitt $K'K''$ bezeichnet den ebenen Schnittbereich, der von der Ebene aus K ausgeschnitten wird; $\varphi(K)$ heißt *stetig*, wenn $|\varphi(K) - \varphi(K')| < \varepsilon$ ausfällt, falls K' ein Körper ist, welcher der Distanzbedingung $d(K, K') < \vartheta_\varepsilon$ unterliegt.

Die Distanz zweier Körper K und K' ist hierbei durch

$$d(K, K') = \inf \sigma \quad (K_\sigma \supseteq K', K'_\sigma \supseteq K)$$

definiert.

Es ist eine bekannte Tatsache, daß die drei Maßzahlen $M = M(K)$, $F = F(K)$ und $V = V(K)$, als Funktionale des Körpers K aufgefaßt, die obenerwähnten drei Eigenschaften besitzen.

Umgekehrt gilt nun ein *Funktionalssatz*, der folgendes besagt:

Ist $\varphi(K)$ ein über der Klasse der konvexen Körper K definiertes bewegungsinvariantes, additives und stetiges Funktional, so gibt es vier Koeffizienten C_i , so daß für alle K

$$\varphi(K) = C_0 + C_1 M + C_2 F + C_3 V \quad (14)$$

gilt.

III.

In diesem letzten Abschnitt wird eine Herleitung der Formel für die mittlere Stoßzahl bei konvexen Molekülen gegeben; die mittlere Weglänge ergibt sich unmittelbar aus der Stoßzahl.

8. Die mittlere Stoßzahl. Unter der Annahme kugelförmiger Moleküle gewinnt man nach den bekannten Ansätzen der elementaren kinetischen Gastheorie für die mittlere Stoßzahl N , d.h. für die Anzahl der Zusammenstöße, die ein ausgewähltes Molekül pro Zeiteinheit mit den andern verursacht, die Formel

$$N = 4\pi D \bar{c} \rho^2. \quad (15)$$

Hierbei bezeichnen ρ und D Molekülradius und Dichte wie im ersten Abschnitt; ferner bedeutet \bar{c} die mittlere Relativgeschwindigkeit der Moleküle. Diese ist von der mittleren Geschwindigkeit \bar{c} wohl zu unterscheiden. Wird das MAXWELLSche Geschwindigkeitsgesetz in Kraft gesetzt, so hat man nach Ergebnissen klassischer Rechnungen

$$\bar{c} = \sqrt{2} \bar{v}. \quad (16)$$

Die mittlere Weglänge λ hängt mit der Stoßzahl N in einfachster Weise direkt zusammen, und zwar gilt, wie man sich mühelos überlegt, die Relation

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{N}, \quad (17)$$

die wir auch für unseren allgemeineren Fall nichtkugelförmiger Moleküle verwenden werden. Nach (17) ergibt sich mit (15) und (16) die MAXWELLSche Formel (1).

9. Das mathematische Modell des Stoßzahlproblems. Für die Ermittlung der mittleren Stoßzahl N ist es nicht erforderlich, die wahren Abläufe der Stoßvorgänge in strikter physikalischer Interpretation zu verfolgen; insbesondere ist es überflüssig, die durch die Stoßwirkungen verursachten Richtungs- und Geschwindigkeitsänderungen zu berücksichtigen. Es ist nämlich eine charakteristische Eigenschaft des MAXWELLSchen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes, daß sich die relativen Häufigkeiten der durch die Moleküle repräsentierten Geschwindigkeiten und Bewegungsrichtungen gegenüber den dauernden Stoßwirkungen invariant verhalten. Eine Mitbeziehung dieser Einwirkungen hätte auf den zu berechnenden Wert von N keinen Einfluß. Eine damit im Zusammenhang stehende Vereinfachung, die für die mathematische Fassung des Stoßzahlproblems sehr wesentlich ist, besteht darin, nicht auf die gegenseitige räumliche Undurchdringlichkeit der Moleküle zu achten. Die materiellen Moleküle werden durch kongruente fiktive geometrische Körper ersetzt, die sich gleich verteilt in allen Raumrichtungen geradlinig und translativ bewegen, und zwar mit Geschwindigkeiten, die das MAXWELLSche Gesetz realisieren. Als Stoß wird jede geometrische Durchdringung registriert, welche auf solche Weise zwischen zwei Körpern zustande kommt. Endlich läßt sich das System der sich simultan bewegenden Moleküle durch das folgende einfache Modell ersetzen: Alle Körper K ruhen und sind räumlich so verteilt, daß die im Mittel auf die Volumeneinheit entfallende Anzahl gleich der vorgegebenen Dichte D ist.

Ein einziger Körper K_0 bewegt sich in irgendeiner Raumrichtung translativ mit der konstanten Geschwindigkeit \bar{c} , also mit der mittleren Relativgeschwindigkeit. Die zu ermittelnde Stoßzahl N ist dann identisch mit dem Erwartungswert der Zahl der ruhenden Körper K , die pro Zeiteinheit mit dem sich bewegenden Körper K_0

zur gegenseitigen Durchdringung gelangen. In Abb. 2 sind diese Verhältnisse bildlich dargestellt. Der von K_0 während einer Zeitspanne Δ bestrichene Raumteil stellt einen zylinderförmigen konvexen Körper K_0^Δ dar. Ist

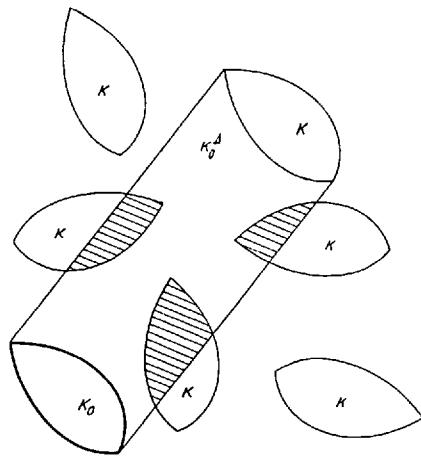


Abb. 2.

$n(\Delta)$ die Anzahl der Körper K , die von K_0^Δ getroffen werden, so ist jetzt die Stoßzahl N zu interpretieren als der Erwartungswert von

$$N' = \lim_{\Delta \rightarrow \infty} \frac{n(\Delta)}{\Delta}. \quad (18)$$

Damit haben wir ein Modell entwickelt, das sich von seinem physikalischen Urbild weit entfernt, dafür aber an mathematischer Einfachheit und Faßbarkeit soviel gewonnen hat, daß das gestellte Problem der Bestimmung von N völlig exakt gelöst werden kann. Das Prädikat exakt versteht sich naturgemäß relativ zum mathematischen Modell.

10. Die Lösung des Stoßzahlproblems. Für die von uns eingeschlagene Methode ist es charakteristisch, daß für die Bestimmung der mittleren Stoßzahl N nun keine expliziten Mittelwertsintegrationen erforderlich werden, sondern daß sich die Aufgabe nach Anwendung des Funktionalatzes, den wir im zweiten Abschnitt erörterten, auf eine Koeffizientenbestimmung reduziert. – Wir denken uns zunächst den konvexen Körper K_0 von einer von den K unabhängigen Größe und Form. Die ihm zukommenden Maßzahlen seien M_0 , F_0 und V_0 . Die ruhenden Körper K sollen die Maßzahlen M , F und V aufweisen; im übrigen sollen die K durch ihre räumliche Verteilung die Dichte D repräsentieren. Denken wir uns nun D fest, K_0 und K unabhängig variabel, so wird offenbar

$$N = \Phi(K, K_0), \quad (19)$$

d.h. die Stoßzahl N wird ein Funktional der beiden Körper K und K_0 sein. Fassen wir zunächst K_0 als fest, K als variabel auf, so ist sinngemäß

$$\varphi(K) = \Phi(K, K_0) \quad (20)$$

zu setzen. Nun stellt sich bald heraus, daß das mit Ansatz (20) eingeführte Funktional bewegungsinvariant, additiv und stetig ist, also die im zweiten Abschnitt betrachteten charakteristischen Eigenschaften aufweist. Die Bewegungsinvarianz folgt trivial aus der Definition von N . Die Additivität ergibt sich auf Grund der Feststellung, daß für die Anzahl $m(K)$ der Durchdringungen von K_0 mit den K für jede beliebige Lage von K_0 die Funktionalgleichung

$$m(K' + K'') + m(K' K'') = m(K') + m(K'')$$

besteht. Zur Verifikation vergleiche man die mit Abb. 3 vorgelegte schematische Darstellung. Die Stetigkeit ist an und für sich plausibel; auf den mathematischen Nachweis dieser Eigenschaft müssen wir mit Rücksicht auf den Charakter dieser Arbeit hier verzichten.

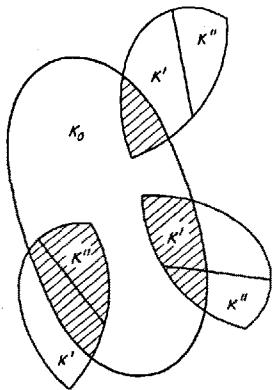


Abb. 3.

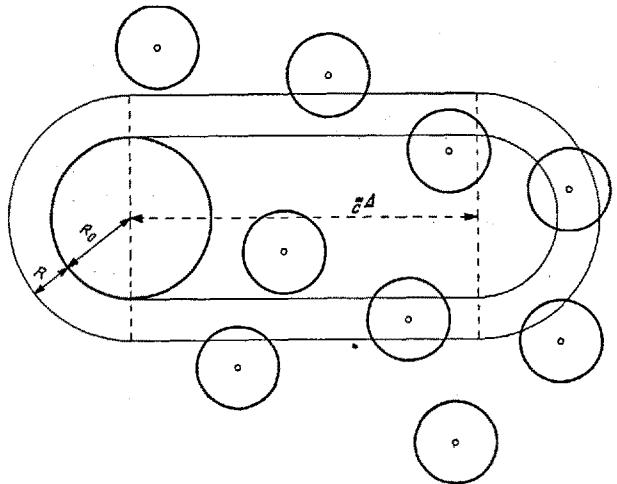


Abb. 4.

und demnach nach Ansatz (18)

$$N' = \pi D \bar{c} (R + R_0)^2. \quad (26)$$

Setzt man jetzt in (24) die den Kugeln K und K_0 entsprechenden Maßzahlen

$$\left. \begin{aligned} M &= 4\pi R, & F &= 4\pi R^2, & V &= \frac{4}{3}\pi R^3; \\ M_0 &= 4\pi R_0, & F_0 &= 4\pi R_0^2, & V_0 &= \frac{4}{3}\pi R_0^3 \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

ein, so gestattet die Identifikation des entstehenden Ausdruckes mit (26) die Koeffizienten C_{ik} abzulesen. Es ergibt sich so

$$\left. \begin{aligned} C_{20} &= \frac{D \bar{c}}{4}, & C_{11} &= \frac{D \bar{c}}{8\pi}, & C_{02} &= \frac{D \bar{c}}{4}; \\ C_{ik} &= 0 \text{ für jedes andere Indizespaar } i, k. \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

Damit erhalten wir für das mit (19) eingeführte Funktional

$$\Phi(K, K_0) = \frac{D \bar{c}}{8\pi} (2\pi F + MM_0 + 2\pi F_0). \quad (29)$$

Indem wir endlich K_0 mit K kongruent annehmen, gewinnen wir den gesuchten Wert für die mittlere Stoßzahl N , nämlich

$$N = \frac{D \bar{c}}{8\pi} (M^2 + 4\pi F). \quad (30)$$

Aus (17) ergibt sich nun mit Rücksicht auf (16) die gesuchte Formel

$$\lambda = \frac{4\sqrt{2}\pi}{D(M^2 + 4\pi F)} \quad (31)$$

für die mittlere Weglänge. Damit ist das Hauptergebnis der vorliegenden Arbeit erreicht.

Summary

The molecules of an ideal gas are supposed to be congruent and convex bodies K of random form. The "kinetic radius" ϱ is defined as radius of those spherical molecules K_0 which—according to the classical CLAUSIUS-MAXWELL principles of the kinetic gas theory and under the same external conditions—have the same mean free path and the same number of collisions as the molecules K . The spheres K_0 are supposed to be equivalent to the bodies K regarding the kinetic actions.

In this note the formula

$$\varrho = \sqrt{(M^2 + 4\pi F)/32\pi^2}$$

is deduced (M = integral of the mean curvature, F = surface of K).

$$n(\Delta) \sim \pi D \bar{c} \Delta (R + R_0)^2, \quad (25)$$