©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Über den Einfluss des Molecularvolumens auf die mittlere Weglänge der Gasmolekeln

Dr. **Gustav Jäger.**

(Mit 3 Textfiguren.)

Zur Formel für die Zahl der Zusammenstösse, welche eine Molekel in der Zeit *dt* erfährt, können wir auf folgende Weise gelangen. Fassen wir eine bestimmte Molekel ins Auge, so ist es für die Rechnung von Vortheil, wenn wir sie uns punktförmig denken, während alle anderen Molekeln Kugeln vom doppelten Radius, genannt Wirkungssphäre, sein sollen. Durch den Punkt legen wir eine Ebene senkrecht zu seiner Bewegungsrichtung. Es wird dann aus der Ebene von den Wirkungssphären der Molekeln ein bestimmtes Stück herausgeschnitten, auf welchem der Punkt nicht liegen kann. Die Grösse desselben sei für die Flächeneinheit der Ebene α. Mithin bleibt für den Punkt ein Flächenstück $1-\alpha$ frei. Da alle Molekeln in Bewegung sind, so ändert sich die Gestalt und Lage des herausgeschnittenen Theiles beständig. Während der Zeit *dt* wird in Folge dessen aus der Flächeneinheit unserer Ebene ein neues Stück β herausgeschnitten. Die Wahrscheinlichkeit, dass unser Punkt auf diesem Stücke liegt, ist durch das Verhältniss

$$\frac{\beta}{1-\alpha} \qquad (a)$$

gegeben. Das ist also auch die Wahrscheinlichkeit, dass unser Punkt in der Zeit *dt* einen Zusammenstoss erfährt.

Zur Berechnung der Grössen α und β wollen wir zwei ganz allgemeine Sätze entwickeln, für welche unser Problem als

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

specieller Fall erscheinen wird. Der erste Satz lautet folgendermassen: Ist in einem gegebenen Raum eine sehr grosse Anzahl von Körpern in gleichmässiger Vertheilung angeordnet, legen wir durch diesen Raum eine Gerade und eine Ebene in beliebiger Richtung, so verhält sich die Summe der in die Körper fallenden Stücke der Geraden zur Gesammtlänge derselben wie die Summe der in die Körper fallenden Stücke der Ebene zur Gesammtfläche derselben, wie das Volumen der Körper zum Volumen des in Betracht kommenden Raumes.

Der Beweis dafür liegt eigentlich schon in der Definition der gleichmässigen Vertheilung. Dieselbe besteht ja in nichts anderem, als dass aus einer Ebene von bestimmter Grösse, wie immer wir dieselbe auch durch den Raum legen, von den Körpern im Mittel dasselbe Stück herausgeschnitten wird. Wie von einer Ebene so gilt das natürlich auch von einer Geraden. Daraus ersehen wir also, dass wir eigentlich eine unendlich grosse Anzahl von Körpern in Betracht ziehen müssen. Verschieben wir nun eine Gerade parallel zu sich selbst unendlich wenig in zwei aufeinander senkrechten Richtungen, so entsteht ein Elementarprisma, welches aus unseren Körpern ein gewisses Volumen herausschneidet, das sich zum Gesammtvolumen dieses Prismas genau so verhält, wie der in den Körpern liegende Theil der Geraden zur Gesammtlänge derselben. In solche Prismen können wir aber den ganzen Raum zerlegen, womit der eine Theil unseres Satzes bewiesen ist. Für die Ebene gilt aber dasselbe. Legen wir parallel zu derselben in unendlich kleiner Entfernung eine zweite Ebene, so wird auch hiedurch ein bestimmtes Volumen aus den Körpern herausgeschnitten, das sich zum Gesammtvolumen zwischen den beiden Ebenen so wie der herausgeschnittene Theil zur Gesammtfläche der Ebene verhält. Wiederum können wir den ganzen Raum in gleiche Schichten zerlegen, so dass für diesen dasselbe gilt. Damit ist unser Satz bewiesen.

Zum zweiten Satz gelangen wir auf folgende Weise. Wir denken uns wie früher einen Raum gleichmässig mit gleichartigen Körpern erfüllt. Von diesen wird jedoch vorausgesetzt, dass sie keine Höhlungen besitzen. Es darf also für keinen Körper eine Tangentialebene geben, die ihn gleichzeitig an

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

irgend einer Stelle durchschneiden würde. Durch den Raum legen wir eine Ebene, so wird, wie wir bereits wissen, aus der Flächeneinheit der Ebene von den Körpern ein gewisses Stück herausgeschnitten. Bewegt sich nun diese Ebene parallel zu sich selbt, und hat ein bestimmter Punkt derselben die Geschwindigkeit u, so ändert sich die Gestalt des herausgeschnittenen Stückes beständig, und es ist das in der Zeit dt in Folge der Bewegung neu herausgeschnittene Stück gleich dem Product

$$qNudt,$$

wenn wir unter q den Mittelwerth der orthogonalen Projectionen unserer Körper auf eine senkrecht zur Bewegungsrichtung liegende Ebene verstehen und N die in der Volumeinheit enthaltene Zahl von Körpern ist.

Der Beweis ist ebenfalls nicht schwer zu führen. Denken wir uns durch einen unserer Körper eine Ebene EE gelegt, die in der unendlich kleinen Zeit dt den Weg udt zurücklegt. Dieser Weg bilde mit der Normalen zur Ebene EE den Winkel γ (Fig. 1); dann ist die neue Lage $E'E'$ der Ebene von der früheren um $udt \cos\gamma$ entfernt. Dabei hat die Durchschnittsfläche um eine gewisse Grösse dO zugenommen. Sind in der Volumeinheit N Körper vorhanden, welche mit dem von uns in Betracht gezogenen congruent sind und zu ihm parallel liegen, so wird dadurch eine Flächenvergrösserung $Nudt \cos\gamma dO$ bewirkt. Die Gesammtzahl derartiger Körper nun, welche mit der Ebene EE einen Durchschnitt liefern, liegt zwischen den beiden zu EE parallelen, den Körper tangirenden Ebenen AA und BB. Alle diese Körper bewirken eine Flächenveränderung

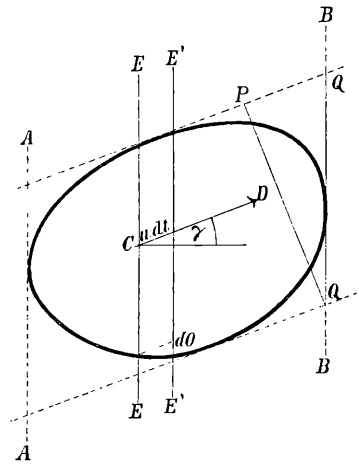

Fig. 1.

$$\int Nudt \cos\gamma dO = Nudt \cos\gamma \int dO.$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Grösse dO können wir leicht finden. Projiciren wir nämlich unseren Körper in der Bewegungsrichtung CD auf die Ebene BB, so ergibt sich für die Projection das Stück $\overline{QQ}$, und man ersieht aus der Zeichnung unmittelbar, dass

$$\int dO = 2\overline{QQ}$$

die Gesammtflächenveränderung ist, wobei für jeden einzelnen Körper die bewirkte Flächenveränderung positiv genommen ist. Von dieser Veränderung fällt aber nur die Hälfte auf einen Raum, der früher noch nicht aus der Ebene herausgeschnitten war. Mithin ist der Flächenzuwachs in der Zeit dt gleich

$$Nudt \cos\gamma \overline{QQ}.$$

Legen wir eine Ebene senkrecht zu CD, so ist die orthogonale Projection unseres Körpers auf dieselbe

$$\overline{PQ} = q = \overline{QQ} \cos\gamma,$$

woraus für den Zuwachs des per Flächeneinheit aus unserer Ebene herausgeschnittenen Stückes in der Zeit dt der Werth

$$qNudt$$

folgt, was zu beweisen war.

Haben wir verschiedene Körper, etwa in der Volumeinheit die Zahl N_1 mit der Projection q_1, N_2 mit der Projection q_2 u. s. w., so nimmt unsere Formel die Gestalt

$$(q_1N_1 + q_2N_2 + \ldots)udt$$

an. Für die verschiedenen q können wir den Mittelwerth

$$\bar{q} = \frac{q_1N_1 + q_2N_2 + \ldots}{N}$$

einführen, wenn N die Gesammtzahl der in der Volumeinheit enthaltenen Körper ist. Es ergibt sich dann

$$(q_1N_1 + q_2N_2 + \ldots)udt = \bar{q}Nudt,$$

also dieselbe Formel wie früher, nur haben wir jetzt unter q den Mittelwerth sämmtlicher orthogonaler Projectionen zu verstehen. Dabei kann die Projectionsebene eine ganz willkürliche

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Lage haben, sobald wir eine gleichmässige Vertheilung aller Körper annehmen. Dieser Satz lässt sich auch noch auf den Fall ausdehnen, dass von unseren Körpern nur ein Theil der Oberfläche in Betracht gezogen werden soll. Nur darf dann bei der Bildung der mittleren Projection entweder nur jener Theil des in Betracht kommenden Stückes der Oberfläche projicirt werden, welcher der Projectionsebene zugekehrt, oder jener, welcher von ihr abgekehrt ist. Ob man die zugekehrte oder abgewendete Seite rechnet, ist deshalb gleichgiltig, weil bei gleichmässiger Vertheilung der Körper die Lage der Projectionsebene vollständig willkürlich ist.

Sind unsere Körper ebenfalls in Bewegung begriffen, so haben wir für u natürlich die relative Geschwindigkeit eines Punktes unserer Ebene gegen die Körper einzusetzen, welche wiederum als Mittelwerth $\bar{r}$ auftritt, sobald die Geschwindigkeiten verschiedene Grösse und Richtung haben. Demnach können wir für unseren Flächenzuwachs schliesslich schreiben

$$F = N\bar{q}\bar{r}dt.$$

Wir wollen unser Resultat vorerst zur Berechnung der mittleren Weglänge in einem verdünnten Gas anwenden. In diesem Fall können wir das Molecularvolumen gegenüber dem Gesammtvolumen vernachlässigen, desgleichen die Zahl der zu einem gegebenen Zeitpunkt sich durchschneidenden Wirkungssphären gegenüber der Zahl der sich nicht durchschneidenden. Wir können dann unsere zwei Sätze unmittelbar benützen, indem die in Betracht kommenden Körper Kugeln vom Radius σ sind, wobei σ den Durchmesser einer Molekel bedeutet. Es ist dann

$$\beta = F = N\bar{q}\bar{r}dt = N\pi\sigma^2\bar{r}dt,$$

da die orthogonale Projection einer Kugel vom Radius σ gleich der Fläche ihres grössten Kreises $\pi\sigma^2$ ist. $N\pi\sigma^2\bar{r}dt$ ist somit die Zahl der Zusammenstösse in der Zeit dt und

$$Z = N\pi\sigma^2\bar{r}$$

jene in der Zeiteinheit, wobei wir jetzt unter $\bar{r}$ die mittlere relative Geschwindigkeit einer Molekel gegenüber den anderen zu verstehen haben.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Wir wollen nun die Zahl der zu einem bestimmten Zeitpunkt sich durchschneidenden Wirkungssphären gegenüber den freien nicht mehr vernachlässigen. Das Gas sei jedoch noch so verdünnt, dass die Wahrscheinlichkeit, dass sich zwei Wirkungssphären durchschneiden, eine kleine Grösse ist. Dann ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich gleichzeitig drei Wirkungssphären durchschneiden, eine kleine Grösse höherer Ordnung, so dass wir diesen Fall und alle übrigen, wo sich mehr als drei Wirkungssphären gleichzeitig durchschneiden, vernachlässigen können. Wir können also jetzt α nicht mehr gleich Null setzen, sondern es ist nach unserem ersten allgemeinen Satz gleich den in der Volumeinheit enthaltenen Wirkungssphären, also

$$a = \frac{4}{3} N\pi\sigma^3.$$

Eigentlich ist dieser Werth etwas zu gross, da ja jene Wirkungssphären, welche sich mit anderen durchschneiden, nicht mit ihrem vollen Volumen in Betracht kommen. Nun ist aber α gegen Eins eine kleine Grösse. Mit Berücksichtigung der sich durchschneidenden Wirkungssphären würden wir also nur zu Gliedern gelangen, welche in unserem Sinn als klein von höherer Ordnung anzusehen und somit zu vernachlässigen sind.

Den Ausdruck β haben wir in zwei Theile zu zerlegen. Der eine Theil wird alle freien Wirkungssphären umfassen, der zweite alle sich durchschneidenden. Nach unseren Voraussetzungen haben wir bloss die Möglichkeit, dass sich zwei Wirkungssphären durchschneiden, in Betracht zu ziehen. In diesem Fall liegt die Entfernung $2c$ der Mittelpunkte derselben zwischen den Grenzen σ und 2σ, wenn σ wieder der Radius einer Wirkungssphäre ist. Von jeder Wirkungssphäre kommt dann jener Theil, welcher von der anderen herausgeschnitten wird, für unsere Rechnung nicht mehr in Betracht, sondern nur das freie Kugelsegment. Es obliegt uns daher, den Mittelwerth aller orthogonalen Projectionen eines solchen Segmentes zu bilden, und dieses Mittel dann weiter auf alle möglichen Segmente auszudehnen.

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Der Kreis, welcher das Kugelsegment begrenzt, habe den Radius b, die Entfernung seines Mittelpunktes von jenem der Kugel ist c, es ist demnach

$$\sigma^2 = c^2 + b^2.$$

Durch die Mittelpunkte der Kugel und des Kreises legen wir eine Gerade BB', die eine fixe Gerade AA' schneidet und mit ihr den Winkel δ einschliesst (Fig. 2). Auf eine zu AA' senkrechte Ebene EE' werde das Kugelsegment orthogonal projicirt. Ist für einen bestimmten Winkel δ die Grösse der Projection p, so findet man nach bekannten Regeln den Mittelwerth nach der Formel

$$M = \int_0^{\pi} \frac{p \sin \delta d\delta}{2} \quad \text{(I)}$$

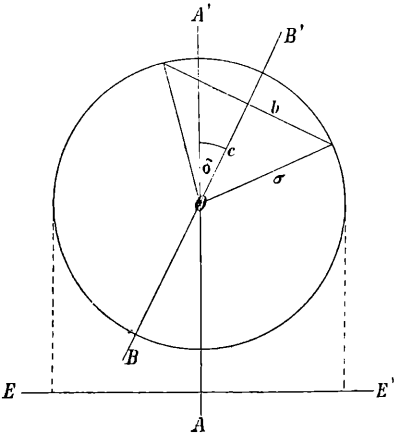

Fig. 2.

So lange δ kleiner als $\arc \sin \frac{c}{\sigma}$ ist, ist die Projection gleich einem grössten Kugelkreis, also gleich $\pi\sigma^2$. Die Projection des Begrenzungskreises des Segmentes fällt dabei in die Projection des Segmentes selbst vollständig hinein, und die Fläche der ersteren ist eine Ellipse, deren grosse Halbaxe die Länge b hat. Die kleine Halbaxe

$$a = b \cos \delta,$$

was sich ja alles aus der Zeichnung leicht folgern lässt. Die Fläche der Ellipse ist also

$$\pi a b = \pi b^2 \cos \delta.$$

Wächst nun δ, so rückt die Ellipse der Kreisperipherie immer näher, gleichzeitig wird die Axe $2a$ immer kleiner, bis für $\delta = \arc \sin \frac{c}{\sigma}$ Kreis und Ellipse sich in einem Punkt berühren, für welchen der Krümmungsradius der Ellipse gleich

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

dem Radius σ des Kreises wird. Wächst δ nun weiter, so wird die Projection kleiner. Sie wird dann begrenzt durch einen Kreisbogen und einen Ellipsenbogen (Fig. 3). Denken wir uns nämlich den Kreis vollständig, so wird er von unserer Ellipse jetzt in zwei Punkten von Innen berührt, und wir erhalten die Grösse der Projection, wenn wir von der Fläche des Kreises die

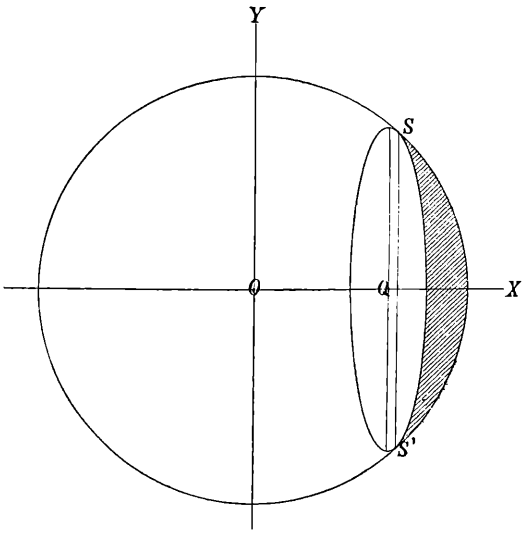

Fig. 3.

Fläche μ des mondförmigen Stückes abziehen, welches zwischen Kreis- und Ellipsenbogen liegt. Für $\delta = \frac{\pi}{2}$ wird $a = 0$. Es ist also die Ellipse zu einer Geraden geworden und die Projection zu einem gewöhnlichen Kreissegment.

Wird δ grösser als $\frac{\pi}{2}$, so wiederholen sich genau dieselben Projectionen, nur in umgekehrter Reihenfolge, ferner ist jetzt ausser dem Mond μ auch noch die Fläche der Ellipse ε von der gesammten Kreisfläche zu subtrahiren, da ja von unserem Kugelsegment nur die Kugelfläche, nicht aber die begrenzende Kreisfläche von einem wandernden Punkt getroffen werden kann. Während also für δ innerhalb der Grenzen $\arcsin \frac{c}{\sigma}$

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

und $\frac{\pi}{2}$ die Projection gleich $\pi\sigma^2-\mu$ sein wird, ist sie zwischen $\delta = \frac{\pi}{2}$ und $\delta = \pi - \arcsin\frac{c}{\sigma}$ gleich $\pi\sigma^2-\varepsilon-\mu$ und schliesslich von $\delta = \pi - \arcsin\frac{c}{\sigma}$ bis $\delta = \pi$ gleich $\pi\sigma^2-\varepsilon$.

Den Mittelwerth der Projectionen haben wir also nach Gleichung (1) folgendermassen zu bilden:

$$M = \int_0^{\arcsin\frac{c}{\sigma}} \frac{\pi\sigma^2 \sin\delta}{2}\,d\delta + \int_{\arcsin\frac{c}{\sigma}}^{\frac{\pi}{2}} (\pi\sigma^2-\mu)\frac{\sin\delta}{2}\,d\delta +$$

$$+ \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi-\arcsin\frac{c}{\sigma}} (\pi\sigma^2-\varepsilon-\mu)\frac{\sin\delta}{2}\,d\delta + \int_{\pi-\arcsin\frac{c}{\sigma}}^{\pi} (\pi\sigma^2-\varepsilon)\frac{\sin\delta}{2}\,d\delta =$$

$$= \int_0^{\pi} \frac{\pi\sigma^2}{2}\sin\delta\,d\delta - \int_{\frac{\pi}{2}}^{\pi} \frac{\varepsilon}{2}\sin\delta\,d\delta - \int_{\arcsin\frac{c}{\sigma}}^{\pi-\arcsin\frac{c}{\sigma}} \frac{\mu}{2}\sin\delta\,d\delta =$$

$$= \pi\sigma^2 - \frac{\pi}{4}(\sigma^2-c^2) - \int_{\arcsin\frac{c}{\sigma}}^{\frac{\pi}{2}} \mu\sin\delta\,d\delta.$$

Für die Fläche unserer Ellipse haben wir nämlich für $\delta > \frac{\pi}{2}$ den Werth

$$\varepsilon = -\pi b^2\cos\delta = -\pi(\sigma^2-c^2)\cos\delta$$

zu setzen. Da ferner die Grösse von μ für $\delta = \frac{\pi}{2}-\zeta$ und $\delta = \frac{\pi}{2}+\zeta$ denselben Werth hat, so ergibt sich

$$\int_{\arcsin\frac{c}{\sigma}}^{\pi-\arcsin\frac{c}{\sigma}} \frac{\mu}{2}\sin\delta\,d\delta = \int_{\arcsin\frac{c}{\sigma}}^{\frac{\pi}{2}} \mu\sin\delta\,d\delta.$$

Wir brauchen also nur noch μ zu bestimmen. Dies ist gleich dem Kreissegment SS', vermindert um das Ellipsensegment über derselben Sehne (Fig. 3). Die Fläche des Kreissegmentes finden wir aus der Gleichung

$$2\int_{x_1}^{\sigma} \sqrt{\sigma^2-x^2}\,dx = \left[x\sqrt{\sigma^2-x^2} + \sigma^2\arcsin\frac{x}{\sigma}\right]_{x_1}^{\sigma} =$$

$$= \frac{\pi\sigma^2}{2} - x_1\sqrt{\sigma^2-x_1^2} - \sigma^2\arcsin\frac{x_1}{\sigma}, \quad (2)$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

wenn wir unter x_1 die Abscisse der beiden Berührungspunkte der Ellipse und des Kreises verstehen.

Aus der Gleichung des Kreises

$$x^2+y^2=\sigma^2,$$

und jener der Ellipse,

$$\frac{(x-c\sin\delta)^2}{(\sigma^2-c^2)\cos^2\delta}+\frac{y^2}{\sigma^2-c^2}=1,$$

findet man leicht

$$x_1=\frac{c}{\sin\delta}.$$

Daraus folgt für die Gleichung (2)

$$2\int_{\frac{c}{\sin\delta}}^{\sigma}\sqrt{\sigma^2-x^2}\,dx=$$

$$=\frac{\pi\sigma^2}{2}-\frac{c}{\sin^2\delta}\sqrt{\sigma^2\sin^2\delta-c^2}-\sigma^2\arcsin\frac{c}{\sigma\sin\delta}$$

Beziehen wir die Gleichung der Ellipse auf ihren Mittelpunkt Q, also

$$\frac{x^2}{a^2}+\frac{y^2}{b^2}=1,$$

so erhalten wir für das Ellipsensegment die Gleichung

$$\frac{2b}{a}\int_{x_2}^{a}\sqrt{a^2-x^2}\,dx=\frac{\pi(\sigma^2-c^2)\cos\delta}{2}-\frac{c\cos^2\delta\sqrt{\sigma^2\sin^2\delta-c^2}}{\sin^2\delta}-$$

$$-(\sigma^2-c^2)\cos\delta\arcsin\frac{c\cos\delta}{\sqrt{\sigma^2-c^2}\sin\delta},$$

wobei von Q aus gerechnet

$$x_2=\frac{c}{\sin\delta}-c\sin\delta$$

zu setzen ist, und es setzt sich

$$\int_{\arcsin\frac{c}{\sigma}}^{\frac{\pi}{2}}\mu\sin\delta\,d\delta$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

aus folgenden Gliedern zusammen:

1) $$\frac{\pi\sigma^2}{2}\int_{\arcsin\frac{c}{\sigma}}^{\frac{\pi}{2}}\sin\delta\,d\delta=\frac{\pi\sigma^2}{2}\Big[-\cos\delta\Big]_{\arcsin\frac{c}{\sigma}}^{\frac{\pi}{2}}=\frac{\pi\sigma^2}{2}\sqrt{1-\frac{c^2}{\sigma^2}},$$

2) $$-\frac{\pi}{2}(\sigma^2-c^2)\int_{\arcsin\frac{c}{\sigma}}^{\frac{\pi}{2}}\cos\delta\sin\delta\,d\delta=-\frac{\pi}{2}(\sigma^2-c^2)\left[\frac{\sin^2\delta}{2}\right]_{\arcsin\frac{c}{\sigma}}^{\frac{\pi}{2}}=-\frac{\pi}{4}(\sigma^2-c^2)\left(1-\frac{c^2}{\sigma^2}\right),$$

3) $$-c\int_{\arcsin\frac{c}{\sigma}}^{\frac{\pi}{2}}\sqrt{\sigma^2\sin^2\delta-c^2}\,.\sin\delta\,d\delta=$$

$$=c\left[\frac{\cos\delta\sqrt{\sigma^2\sin^2\delta-c^2}}{2}+\frac{\sigma^2-c^2}{2\sigma}\arcsin\frac{\sigma\cos\delta}{\sqrt{\sigma^2-c^2}}\right]_{\arcsin\frac{c}{\sigma}}^{\frac{\pi}{2}}=-\frac{\pi}{4}\cdot\frac{c}{\sigma}(\sigma^2-c^2),$$

4) $$-\sigma^2\int_{\arcsin\frac{c}{\sigma}}^{\frac{\pi}{2}}\arcsin\frac{c}{\sigma\sin\delta}\;\sin\delta\,d\delta=$$

$$=-\sigma^2\left[-\cos\delta\arcsin\frac{c}{\sigma\sin\delta}-\frac{1}{2}\arcsin\frac{\left(1+\frac{c^2}{\sigma^2}\right)\sin^2\delta-\frac{2c^2}{\sigma^2}}{\sin^2\delta\left(1-\frac{c^2}{\sigma^2}\right)}+\frac{c}{2\sigma}\arcsin\frac{2\sin^2\delta-\left(1+\frac{c^2}{\sigma^2}\right)}{1-\frac{c^2}{\sigma^2}}\right]_{\arcsin\frac{c}{\sigma}}^{\frac{\pi}{2}}=$$

$$=-\frac{\pi\sigma^2}{2}\left(\sqrt{1-\frac{c^2}{\sigma^2}}-1+\frac{c}{\sigma}\right),$$

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

5) $$(\sigma^2 - c^2)\int_{\arcsin\frac{c}{\sigma}}^{\frac{\pi}{2}} \arcsin\frac{c\cos\delta}{\sqrt{\sigma^2 - c^2\sin\delta}}\cdot\cos\delta\sin\delta\,d\delta =$$

$$= (\sigma^2 - c^2)\left[\frac{\sin^2\delta}{2}\arcsin\frac{c\cos\delta}{\sqrt{\sigma^2 - c^2\sin\delta}} - \frac{c}{2\sigma}\arcsin\frac{\sigma\cos\delta}{\sqrt{\sigma^2 - c^2}}\right]_{\arcsin\frac{c}{\sigma}}^{\frac{\pi}{2}} = \frac{\pi}{4}\cdot\frac{c}{\sigma}(\sigma^2 - c^2)\left(1 - \frac{c}{\sigma}\right).$$

Hiezu ist zu bemerken, dass man das vierte Glied leicht findet, wenn man erst partiell integrirt und sodann $x = \sin^2\delta$ als neue Veränderliche setzt, wodurch man auf bekannte Formeln stösst.[1] In noch einfacherer Weise berechnet sich das fünfte Glied, wenn man ebenfalls erst partiell integrirt und dann $\cos\delta = x$ setzt. Die Summe sämmtlicher Glieder ergibt schliesslich

$$\int_{\arcsin\frac{c}{\sigma}}^{\frac{\pi}{2}} \mu\sin\delta\,d\delta = \frac{\pi}{4}(\sigma - c)^2,$$

und für den Mittelwerth der Projectionen einer ganz bestimmten Kugelcalotte finden wir

$$M = \frac{\pi\sigma}{2}(\sigma + c).$$

Wir müssen diesen Mittelwerth noch auf alle möglichen Kugelcalotten ausdehnen. Das ist ebenfalls nicht schwer. Wir wissen, dass der Werth von $2c$, d. i. die Entfernung der Mittelpunkte zweier sich

[1] Diese Substitution verdanke ich meinem Freunde Prof. W. Wirtinger.

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

schneidenden Wirkungssphären, zwischen σ und 2σ zu liegen hat. Die Wahrscheinlichkeit, dass sich die zwei Mittelpunkte in der Entfernung $2c$ befinden, ist proportional der Grösse $4\pi(2c)^2 d(2c)$. Multipliciren wir damit M, integriren wir dann nach c zwischen $\frac{\sigma}{2}$ und und dividiren wir endlich das Resultat durch

$$\int_{\frac{\sigma}{2}}^{\sigma} 4\pi(2c)^2 d(2c) = \frac{28}{3}\pi\sigma^3,$$

so erhalten wir den von uns geforderten Mittelwerth

$$\overline{M} = \frac{12\pi}{7\sigma^2}\int_{\frac{\sigma}{2}}^{\sigma}(\sigma+c)c^2dc^2 = \frac{\pi\sigma^2}{2} + \frac{45}{112}\pi\sigma^2 = \pi\sigma^2 - \frac{11}{112}\pi\sigma^2.$$

Wenn wir jetzt noch wissen, wie viel von N in der Volumeinheit enthaltenen Wirkungssphären sich in einem gegebenen Zeitpunkt durchschneiden, so ist unsere Aufgabe gelöst.

Die grösstmögliche Annäherung der Mittelpunkte zweier Wirkungssphären ist gleich σ. Die Wirkungssphären durchschneiden sich, sobald die Entfernung der Mittelpunkte kleiner als 2σ ist. Die Wahrscheinlichkeit mithin, dass eine Wirkungssphäre eine andere schneidet, ist gleich der Wahrscheinlichkeit, dass der Mittelpunkt der einen Wirkungssphäre innerhalb einer Hohlkugel liegt, welche wir um den Mittelpunkt der zweiten Wirkungssphäre mit den Radien σ und 2σ beschreiben. Das Volum dieser Hohlkugel ist $\frac{28}{3}\pi\sigma^3$. Wären demnach in der Volumeinheit nur zwei Molekeln vorhanden, so wäre die Wahrscheinlichkeit, dass eine Wirkungssphäre die andere schneidet, gleich $\frac{28}{3}\pi\sigma^3$. Sind N Molekeln vorhanden, so ist die Wahrscheinlichkeit, dass eine Wirkungssphäre irgend eine andere schneidet, gleich $\frac{28}{3}(N-1)\pi\sigma^3$, oder wenn N sehr gross, gleich $\frac{28}{3}N\pi\sigma^3$. Von diesen N Molekeln werden sich daher zu jeder Zeit $\frac{28}{3}N^2\pi\sigma^3$ durchschneiden.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Diese Folgerungen sind allerdings nur bei der von uns gemachten Voraussetzung richtig, dass sich im Vergleich zur Gesammtzahl der Wirkungssphären überhaupt nur wenig durchschneiden, indem wir dann nur Glieder von höherer Ordnung, als die von uns beanspruchte Genauigkeit verlangt, vernachlässigen. Übrigens können wir zur Zahl der in der Volumeinheit sich durchschneidenden Wirkungssphären auch folgendermassen gelangen.

Denken wir uns eine Molekel als Punkt, die übrigen mit einer Hohlkugel im obigen Sinn umgeben, und fragen wir nach der mittleren Zeit, in welcher der Punkt einen solchen Hohlkugelraum passirt. Wir haben da zu unterscheiden, ob der Punkt ungestört passiren kann, oder ob er auf die innere Kugelfläche stösst. In letzterem Fall legt er dann nach dem Zusammenstoss in Folge der Reflexionsgesetze wieder dieselbe Weglänge in der Hohlkugel zurück, wie vor dem Stoss. Der mittlere Weg des Punktes in der Hohlkugel ist daher

$$\frac{1}{\sigma^2}\int_0^{2\sigma}\sqrt{4\sigma^2-r^2}\,r\,dr-\frac{1}{\sigma^2}\int_0^{\sigma}\sqrt{\sigma^2-r^2}\,r\,dr=\frac{7}{3}\sigma.$$

Dieser Weg wird in der Zeit $\frac{7}{3}\frac{\sigma}{\bar{r}}$ zurückgelegt, wenn $\bar{r}$ die mittlere relative Geschwindigkeit einer Molekel gegenüber den anderen ist. In der Secunde passirt unser Punkt $4N\pi\sigma^2\bar{r}$-mal die Hohlkugeln. Die Zeit also, während welcher in einer Secunde eine Wirkungssphäre geschnitten wird, ist $\frac{28N\pi\sigma^3}{3}$ Von N Molekeln werden daher $\frac{28}{3}N^2\pi\sigma^3$ beständig geschnitten.

Auch hier haben wir Vernachlässigungen gemacht, indem wir für die Zahl der Zusammenstösse, welche der Punkt mit den Hohlkugeln macht, eine Formel setzten, die nur für sehr verdünnte Gase giltig ist. Doch sieht man hier noch deutlicher als früher, dass die Vernachlässigungen sich nur auf Glieder höherer Ordnung erstrecken.

Die Zahl der freien Wirkungssphären ist also

$$N-\frac{28}{3}N^2\pi\sigma^3.$$

©Akademie der Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Für die Grösse β im Ausdruck (a) erhalten wir demnach

$$\beta = \left[\left(N - \frac{28}{3} N^2 \pi\sigma^3\right)\pi\sigma^2 + \frac{28}{3} N^2 \pi\sigma^3 \left(\pi\sigma^2 - \frac{11}{112}\pi\sigma^2\right)\right] \bar{r}dt =$$

$$= \left[N\pi\sigma^2\left(1 - \frac{11}{12} N\pi\sigma^3\right)\right] \bar{r}dt$$

und für die Zahl der Zusammenstösse, welche eine Molekel in der Secunde erfährt,

$$Z = \frac{N\pi\sigma^2\left(1 - \frac{11}{12} N\pi\sigma^3\right)}{1 - \frac{4}{3} N\pi\sigma^3} \bar{r} = N\pi\sigma^2\left(1 + \frac{5}{12} N\pi\sigma^3\right)\bar{r} =$$

$$= N\pi\sigma^2\left(1 + \frac{5}{2} b\right)\bar{r},$$

wenn wir unter b das Volumen der in der Volumeinheit enthaltenen Molekeln verstehen. Die mittlere Weglänge wird demnach

$$l = \frac{1 - \frac{5}{2} b}{N\pi\sigma^2} \frac{\bar{u}}{\bar{r}},$$

wenn $\frac{\bar{u}}{\bar{r}}$ das Verhältniss der mittleren absoluten zur mittleren relativen Geschwindigkeit der Molekeln ist.

Während also van der Waals[1] als Correctur für die mittlere Weglänge $4b$, O. E. Meyer[2] $4\sqrt{2b}$ vorschlägt, erhalten wir in Übereinstimmung mit Clausius[3]

$$\frac{5}{2} b.$$

---

[1] Over de continuiteit van den gas en vloeistoftoestand. Leyden 1873, v. F. Roth, Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Leipzig 1881, S. 42 ff.

[2] Kinetische Theorie der Gase, 297 ff.

Kinetische Theorie der Gase, 65.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Jahr/Year: 1896

Band/Volume: 105_2a

Autor(en)/Author(s): Jäger Gustav

Artikel/Article: Über den Einfluss des Molecularvolumens auf die mittlere Weglänge der Gasmolekeln 97-111