

Formale kinetische Theorie von Gasgemischen aus anregbaren Molekülen

Von L. WALDMANN und E. TRÜBENBACHER

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

(Z. Naturforsch. 17 a, 363–376 [1962]; eingegangen am 20. November 1961)

Der Theorie werden BOLTZMANN-Gleichungen zugrunde gelegt, die derjenigen analog sind, welche WANG CHANG und UHLENBECK¹ in ihrer Arbeit über das reine Gas aus anregbaren Molekülen benutzen. Die hydrodynamische Näherung dieser Gleichungen wird aufgestellt und es werden allgemeine Ausdrücke für die Transportkoeffizienten in Gestalt von ENSKOG-Klammern gewonnen. Schließlich werden die hydrodynamischen Verteilungsfunktionen nach einem Orthogonalsystem entwickelt, die entsprechenden linearen Gleichungssysteme für die Entwicklungskoeffizienten aufgesucht und sodann diese Gleichungssysteme durch Beibehaltung nur der wesentlichsten Terme in eine vereinfachte Form gebracht.

Die formale kinetische Theorie reiner Gase aus anregbaren Molekülen ist in einer Arbeit von WANG CHANG und UHLENBECK¹ entwickelt. Der Zustand des Gases wird darin durch eine molekulare Verteilungsfunktion beschrieben, die u. a. von einer diskreten Variablen abhängt, nämlich der Quantenzahl, die den verschiedenen Anregungszuständen zugeordnet ist. Die räumliche Orientierung der Moleküle wird ignoriert oder als isotrop angesehen. Die zeitliche Änderung der Verteilungsfunktion wird durch eine quasiklassische BOLTZMANN-Gleichung gegeben, in welche als wesentliches Element unelastische Stoßquerschnitte eingehen. Diese Stoßquerschnitte regeln die Übergänge zwischen den verschiedenen Anregungszuständen beim Zweierstoß und bleiben in der formalen Theorie unbestimmt. Das besondere Interesse dieser Erweiterung der Theorie der einatomigen Gase ist zweifach. Zum einen erhält man Einblick, wie der Beitrag der inneren Molekularenergie zur Wärmeleitfähigkeit zustande kommt; zum anderen tritt ein bei einatomigen Gasen fehlendes Phänomen, die Volumreibung, auf.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, diese Betrachtungen auf Gasgemische zu übertragen. Den Anlaß dazu gaben Versuche über die Thermodiffusion in einem isotop-isobaren Gemisch² (D₂/HT), einer Erscheinung, die nur durch die Verschiedenheit der inneren Moleküleigenschaften bedingt ist. Bei der Entwicklung der formalen Theorie, die natürlich keinen quantitativen Aufschluß für spezielle Fälle wie den eben genannten geben kann, sei das

Augenmerk darauf gerichtet, durch Verwendung einer geeigneten Schreibweise die Flut der Indizes einzudämmen und die Übersichtlichkeit zu wahren.

I. Grundlagen

§ 1. Boltzmann-Gleichungen

Das Gemisch habe K verschiedene Molekülsorten, die wir durch den Index i unterscheiden. Die Masse eines Moleküls der Sorte i sei mit m_i bezeichnet. Dessen innere Zustände, durch die Quantenzahlen $J=0, 1, \dots$ unterschieden, seien $G_i(J)$ -fach entartet und mögen die inneren Molekularenergien $E_i(J)$ haben. Den Zustand des Gemischs beschreiben wir durch Verteilungsfunktionen $f_i(t, \mathbf{r}, \mathbf{c}, J)$, wo t die Zeit und \mathbf{r} bzw. \mathbf{c} den Ort bzw. die Geschwindigkeit des Molekülschwerpunkts angeben.

Wir führen, CHAPMAN und COWLING³ folgend, den Operator

$$D_i(f_i) = \frac{\partial f_i}{\partial t} + c_\nu \frac{\partial f_i}{\partial x_\nu} + b_{\nu i} \frac{\partial f_i}{\partial c_\nu} \quad (1.1)$$

ein. Darin unterscheiden die griechischen Indizes ν (oder auch μ oder λ) die drei kartesischen Koordinaten; für diese Indizes gilt die Summationsvorschrift. Mit $\mathbf{b}_i(t, \mathbf{r})$ ist die Beschleunigung gemeint, welche ein Molekül i in einem äußeren, makroskopischen Kraftfeld erfährt; wir nehmen an, daß sie von der Geschwindigkeit und dem inneren Zustand des Moleküls unabhängig ist.

¹ C. S. WANG CHANG u. G. E. UHLENBECK, Eng. Res. Inst. Univ. Michigan Report C M 681, Juli 1951.

² J. SCHIRDEWANH, A. KLEMM u. L. WALDMANN, Z. Naturforsch. 16 a, 133 [1961].

³ S. CHAPMAN u. T. G. COWLING, Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, Cambridge University Press 1939.



Die BOLTZMANN-Gleichungen lauten sodann

$$D_i(f_i)(\mathbf{c}, J) = \sum_{i_1} \sum_{J_1} \int \int \left[f_i(\mathbf{c}', J') f_{i_1}(\mathbf{c}_1', J_1') \frac{G_i(J) G_{i_1}(J_1)}{G_i(J') G_{i_1}(J_1')} - f_i(\mathbf{c}, J) f_{i_1}(\mathbf{c}_1, J_1) \right] \bar{\sigma}_{ii_1}(JJ_1, J'J_1') g d\mathbf{e}' d\mathbf{c}_1. \quad (1.2)$$

Die Variablen t , \mathbf{r} , überall die gleichen, sind weggelassen. Mit \mathbf{c}_1, J_1 bezeichnen wir Geschwindigkeit und Anregungszustand des Stoßpartners i_1 vor dem Stoß, die gestrichenen Symbole sollen für entsprechende Größen des gerade herausgegriffenen Molekülpaars nach dem jeweiligen Stoß gelten. Die Bezeichnung durch die Striche an den \mathbf{c} ist zwar für sich unzureichend; aus den Indizes an dem Stoßquerschnitt $\bar{\sigma}$ geht aber hervor, welcher Stoß jeweils gemeint ist. Die Größe $g = |\mathbf{c} - \mathbf{c}_1|$ bedeutet den Betrag der Relativgeschwindigkeit vor dem Stoß, g' nach dem jeweiligen Stoß. Gemäß dem Impulsatz gilt

$$\begin{aligned} \mathbf{c}' &= \mathbf{c}_S + \frac{m_{i_1}}{m_i + m_{i_1}} g' \mathbf{e}', \\ \mathbf{c}_1' &= \mathbf{c}_S - \frac{m_i}{m_i + m_{i_1}} g' \mathbf{e}' \end{aligned} \quad (1.3)$$

$$\text{mit} \quad \mathbf{c}_S = \frac{m_i \mathbf{c} + m_{i_1} \mathbf{c}_1}{m_i + m_{i_1}}; \quad \mathbf{e}'^2 = 1. \quad (1.4)$$

Gemäß dem Energiesatz hat man

$$g' = \left[g^2 + \frac{2}{m_{ii_1}} (E_i(J) + E_{i_1}(J_1) - E_i(J') - E_{i_1}(J_1')) \right]^{1/2} \quad (1.5)$$

mit der reduzierten Masse

$$m_{ii_1} = m_i m_{i_1} / (m_i + m_{i_1}) \quad (1.6)$$

des jeweiligen Molekülpaars. Die Stoßquerschnitte $\bar{\sigma}_{ii_1}$ hängen außer von den Quantenzahlen auch ab von der Gesamtenergie $\frac{1}{2} m_{ii_1} g^2 + E_i(J) + E_{i_1}(J_1)$ vor (und nach) dem Stoß und von dem Winkel zwischen der Richtung \mathbf{e}' der Relativgeschwindigkeit nach dem Stoß und derjenigen vorher. Für die BOLTZMANN-Gleichungen (1.2) sind die "detailed balance"-Relationen vorausgesetzt:

$$\begin{aligned} G_i(J) G_{i_1}(J_1) g^2 \bar{\sigma}_{ii_1}(JJ_1, J'J_1') \\ = G_i(J') G_{i_1}(J_1') g'^2 \bar{\sigma}_{ii_1}(J'J_1', JJ_1). \end{aligned} \quad (1.7)$$

Sie stammen aus der Zeitumkehrinvarianz und gehen aus einfacheren Symmetrierelationen für die Beträge der Streuamplituden zwischen nicht-entarteten Zuständen hervor⁴.

§ 2. Additive Stoßinvarianten und Erhaltungssätze

Unter einer additiven Stoßinvarianten versteht man einen Satz von K Funktionen $\psi_i(\mathbf{c}, J)$, wobei $i = 1, \dots, K$, mit der Eigenschaft

$$\psi_i(\mathbf{c}, J) + \psi_{i_1}(\mathbf{c}_1, J_1) - \psi_i(\mathbf{c}', J') - \psi_{i_1}(\mathbf{c}_1', J_1') = 0 \quad (2.1)$$

für jede Wahl von $\mathbf{c}, \mathbf{c}_1, \mathbf{e}', i, i_1, J, \dots, J_1'$. Die Argumente sind dabei wie in (1.3 bis 6) gemeint. Solcher Stoßinvarianten gibt es $K + 4$, entsprechend K Teilchenenergiesätzen, drei Impulsintegralen und dem Energiesatz. Wir unterscheiden sie durch einen oberen Index R . Im einzelnen ist

$$\psi_i^{(R)} = \begin{cases} \psi_i^{(k)} = \delta_i^{(k)}; & k = 1, \dots, K \text{ (vgl. Anm. 5)}, \\ \psi_i^{(K+\mu)} = m_i c_\mu, \\ \psi_i^{(K+4)} = \frac{1}{2} m_i c^2 + E_i(J). \end{cases} \quad (2.2)$$

Von den additiven Stoßinvarianten gelangt man in bekannter Weise zu den makroskopischen Erhaltungssätzen für das Gasgemisch. Um sie kurz zu formulieren und für ausgiebigen weiteren Gebrauch führen wir die Abkürzung ein

$$\sum_j \int \varphi_i(\mathbf{c}, J) \chi_i(\mathbf{c}, J) d\mathbf{c} = \int \varphi_i \chi_i. \quad (2.3)$$

Damit lauten die zu (1.2) gehörigen Erhaltungssätze

$$\sum_i \int \psi_i^{(R)} D_i(f_i) = 0. \quad (2.4)$$

Mit den

$$\text{Dichten} \quad d^{(R)} = \sum_i \int \psi_i^{(R)} f_i, \quad (2.5a)$$

$$\text{Stromdichten} \quad j_\nu^{(R)} = \sum_i \int \psi_i^{(R)} c_\nu f_i, \quad (2.5b)$$

$$\text{Kraftdichten} \quad k^{(R)} = - \sum_i b_{vi} \int \psi_i^{(R)} \frac{\partial f_i}{\partial c_\nu} \quad (2.5c)$$

nehmen die Erhaltungssätze (2.4) die Form

$$\frac{\partial d^{(R)}}{\partial t} + \frac{\partial j_\nu^{(R)}}{\partial x_\nu} = k^{(R)} \quad (2.6)$$

an.

⁴ L. WALDMANN, Transporterscheinungen in Gasen von mittlerem Druck; in S. FLÜGGE, Handbuch der Physik, Bd. 12, Springer-Verlag, Berlin 1958, S. 491 f.

⁵ Es ist $\delta_i^{(k)} = 1$ bzw. 0 für $i = k$ bzw. $i \neq k$.

§ 3. Thermisches Gleichgewicht

Die Stoßintegrale – rechte Seite von (1.2) – verschwinden für die (lokalen) MAXWELL-BOLTZMANNschen Verteilungsfunktionen

$$F_i(\mathbf{c}, J) = n_i G_i(J) \exp[\Omega_i(\beta) + \Omega'_i(\beta) - \beta(\frac{1}{2} m_i C^2 + E_i(J))] \quad (3.1)$$

Dabei bedeutet n_i die Teilchendichte der Sorte i , ferner ist $\mathbf{C} = \mathbf{c} - \mathbf{v}$ mit der später genauer zu definierenden Gasgeschwindigkeit \mathbf{v} , und schließlich ist $\beta = 1/kT$ mit der BOLTZMANN-Konstanten k^* . Die Ω, Ω' regeln die Normierung:

$$\exp(-\Omega_i) = \int \exp\{-\beta \cdot \frac{1}{2} m_i C^2\} d\mathbf{C} \quad (3.2)$$

$$= (\beta m_i / 2\pi)^{-3/2},$$

$$\exp(-\Omega'_i) = \sum_J G_i(J) \exp\{-\beta E_i(J)\}. \quad (3.3)$$

Mit ihrer Hilfe können skalare Mittelwerte bequem berechnet werden:

$$(\frac{1}{2} m_i C^2)^r = \frac{1}{n_i} \int (\frac{1}{2} m_i C^2)^r F_i \quad (3.4)$$

$$= \exp(\Omega_i) \left(-\frac{\partial}{\partial \beta}\right)^r \exp(-\Omega_i)$$

speziell

$$\frac{1}{2} m_i C^2 = \frac{3}{2} \beta^{-1}, \quad (3.4a)$$

$$(\frac{1}{2} m_i C^2)^2 = \frac{3}{2} \cdot \frac{5}{2} \beta^{-2} \quad (3.4b)$$

und

$$\overline{E_i^r} = \frac{1}{n_i} \int E_i^r F_i = \exp(\Omega'_i) \left(-\frac{\partial}{\partial \beta}\right)^r \exp(-\Omega'_i) \quad (3.5)$$

speziell

$$\overline{E_i} = \frac{d\Omega'_i}{d\beta}, \quad (3.5a)$$

$$\overline{E_i^2} = \left(\frac{d\Omega'_i}{d\beta}\right)^2 - \frac{d^2\Omega'_i}{d\beta^2} \quad \text{oder} \quad \overline{E_i^2} - (\overline{E_i})^2 = kT^2 \frac{d\overline{E_i}}{dT}. \quad (3.5b)$$

Außerdem merken wir an

$$\int C_\mu F_i = 0, \quad (3.6)$$

$$\int m_i C_\mu C_\nu F_i = p_i \delta_{\mu\nu}, \quad (3.7)$$

$$\text{wo} \quad p_i = n_i / \beta = n_i kT \quad (3.8)$$

den Partialdruck der Komponente i bedeutet. Ebenfalls für späteren Gebrauch führen wir die Massen-

dichte der Komponente i

$$\varrho_i = m_i n_i \quad (3.9)$$

ein und benennen mit

$$n = \sum n_i, \quad p = \sum p_i, \quad \varrho = \sum \varrho_i = n m, \quad \overline{E} = \sum \gamma_i \overline{E_i} \quad (3.10)$$

die auf das Gemisch bezüglichen Größen. Dabei ist mit

$$\gamma_i = n_i / n \quad (3.11)$$

der Molenbruch der Komponente i bezeichnet. Ferner werden wir die spezifischen Wärmen

$$c_{vi} = \frac{1}{m_i} \left(\frac{3}{2} k + \frac{d\overline{E_i}}{dT} \right), \quad c_{pi} = \frac{1}{m_i} \left(\frac{5}{2} k + \frac{d\overline{E_i}}{dT} \right) \quad (3.12)$$

benötigen. Die entsprechenden Größen für das Gemisch sind

$$c_v = \frac{1}{\varrho} \sum \varrho_i c_{vi}, \quad c_p = \frac{1}{\varrho} \sum \varrho_i c_{pi}. \quad (3.13)$$

Endlich wird uns später

$$\kappa = \frac{c_p}{c_v} = 1 + \left(\frac{3}{2} + \frac{d\overline{E}}{k dT} \right)^{-1}, \quad (3.14)$$

das Verhältnis der spezifischen Wärmen des Gemischs, begegnen.

II. Hydrodynamische Näherung

§ 4. Formulierung der Näherung

Wir führen zunächst in (1.2) statt der f_i neue Funktionen Φ_i ein gemäß

$$f_i = F_i \cdot (1 + \Phi_i). \quad (4.1)$$

Dies gibt den BOLTZMANN-Gleichungen die Gestalt

$$D_i(F_i) + \dots = -I_i(\Phi) + \dots, \quad (4.2)$$

wobei

$$I_i(\Phi) = \sum_{i_1} \sum_{J_1 J_1'} \int \int F_i F_{i_1} (\Phi_i + \Phi_{i_1} - \Phi'_i - \Phi'_{i_1}) \cdot \bar{\sigma}_{ii_1}(J J_1, J' J_1') g d\mathbf{e}' d\mathbf{c}_1 \quad (4.3)$$

mit Variablen sinngemäß wie in (1.2). Die linearen Operatoren I_i ergeben, auf eine beliebige additive Stoßinvariante angewandt, Null:

$$I_i(\psi^{(R)}) = 0. \quad (4.4)$$

$$\text{Für die gemäß } [\Psi, \Phi] = \sum_i \int \Psi_i I_i(\Phi) \quad (4.5)$$

* Eine Verwechslung der BOLTZMANN-Konstanten k mit dem Komponentenindex k ist nicht zu befürchten.

für irgend zwei beliebige Funktionssätze Ψ_i, Φ_i gebildeten ENSKOG-Klammern gilt

$$[\Psi, \Phi] = [\Phi, \Psi], \quad (4.6)$$

$$[\Phi, \Phi] \geq 0. \quad (4.7)$$

Das Gleichheitszeichen in der letzten Beziehung gilt nur, falls Φ eine Linearkombination der $\psi^{(R)}$ ist. Natürlich ist

$$[\psi^{(R)}, \Phi] = 0$$

für jede additive Stoßinvariante.

In der hydrodynamischen Näherung, dem zweiten Schritt der CHAPMAN-ENSKOGschen Methode³, werden nur die in (4.2) angeschriebenen Glieder beibehalten⁶. Die F_i , die Verteilungsfunktionen lokalen thermischen Gleichgewichts, hängen über die Parameter n_i, \mathbf{v}, β von der Zeit und vom Ort ab. Wir fassen diese Parameter, indem wir aber statt der n_i lieber die Partialdrucke p_i nehmen, durch das Symbol $\beta^{(R)}$ zusammen. Im einzelnen ist

$$\beta^{(R)} = \begin{cases} \beta^{(k)} = p_k, & k=1, \dots, K, \\ \beta^{(K+\mu)} = v_\mu, \\ \beta^{(K+4)} = \beta. \end{cases} \quad (4.8)$$

Nun definieren wir

$$\Psi_i^{(R)} = \frac{1}{F_i} \left(\frac{\partial F_i}{\partial \beta^{(R)}} \right)_{\mathbf{e}, J}, \quad (4.9)$$

im einzelnen also

$$\Psi_i^{(R)} = \begin{cases} \Psi_i^{(k)} = \frac{1}{p_k} \delta_i^{(k)}; & k=1, \dots, K, \\ \Psi_i^{(K+\mu)} = \Psi_{\mu i} = \beta m_i C_{\mu}, \\ \Psi_i^{(K+4)} = \Psi_i^{(\beta)} = \frac{5}{2\beta} + E_i - \frac{1}{2} m_i C^2 - E_i. \end{cases} \quad (4.10)$$

Die $\Psi_i^{(R)}$ sind Linearkombinationen der $\psi_i^{(R)}$, mithin ebenfalls additive Stoßinvarianten:

$$I_i(\Psi^{(R)}) = 0.$$

Wir merken noch an, daß

$$\sum_{k=1}^K \varrho_k \Psi_i^{(k)} C_v = \Psi_{vi}. \quad (4.11)$$

$$\text{Ferner ist } \left(\frac{\partial F_i}{\partial c_v} \right)_{t, \mathbf{r}} = -F_i \cdot \beta m_i C_v. \quad (4.12)$$

$$\text{Mit } \frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v_v \frac{\partial}{\partial x_v} \quad (4.13)$$

⁶ Damit dies sinnvoll ist, muß vorausgesetzt werden, daß auch die den unelastischen Stößen zugeordneten freien Weglängen klein sind gegen die Gefäßabmessungen. Für die elastischen Stöße ist diese Bedingung ohnehin aus der Theorie der einatomigen Gase geläufig.

hat man dann

$$D_i(F_i) = F_i \cdot \left[\sum_R \Psi_i^{(R)} \left(\frac{d\beta^{(R)}}{dt} + C_v \frac{\partial \beta^{(R)}}{\partial x_v} \right) - \beta m_i b_{vi} C_v \right].$$

$$\text{Nun ist } \beta m_i b_{vi} C_v = \sum_{k=1}^K \Psi_i^{(k)} \varrho_k b_{vk}.$$

Mit

$$\left. \begin{aligned} \beta_v^{(k)} &= \frac{\partial p_k}{\partial x_v} - \varrho_k b_{vk} \text{ für } k=1, \dots, K, \\ \beta_v^{(R)} &= \frac{\partial \beta^{(R)}}{\partial x_v} \text{ für } R > K \end{aligned} \right\} \quad (4.14)$$

nehmen so schließlich in hydrodynamischer Näherung die BOLTZMANN-Gleichungen die Gestalt an

$$D_i(F_i) = F_i \sum_R \Psi_i^{(R)} \left(\frac{d\beta^{(R)}}{dt} + C_v \beta_v^{(R)} \right) \approx -I_i(\Phi). \quad (4.15)$$

Mit diesen linearen inhomogenen Integralgleichungen für die gesuchten Funktionen Φ_i haben wir es im weiteren zu tun.

§ 5. Lösbarkeitsbedingungen

Für die Lösbarkeit von (4.15) sind die Bedingungen

$$\sum_i \int \Psi_i^{(R')} D_i(F_i) = -[\Psi^{(R')}, \Phi] = 0, \quad R' = 1, \dots, K+4 \quad (5.1)$$

notwendig und hinreichend. Das sind $K+4$ Gleichungen, aus denen die

$$\frac{d\beta^{(R)}}{dt} = - \sum_{R'} C_v^{(R R')} \beta_v^{(R')}$$

entnommen werden können. Auf die Koeffizienten $C_v^{(R R')}$ kommen wir gleich zurück. Indem man die Funktionen

$$\Psi_{vi}^{(R)} = \Psi_i^{(R)} C_v - \sum_{R'} \Psi_i^{(R')} C_v^{(R' R)} \quad (5.2)$$

einführt, schreibt sich (4.15) in der Form

$$I_i(\Phi) = -F_i \cdot \sum_R \Psi_{vi}^{(R)} \beta_v^{(R)}. \quad (5.3)$$

Für jedes Glied der rechten Seite gilt nun die Lösbarkeitsbedingung

$$\sum_i \int \Psi_i^{(R')} \Psi_{vi}^{(R)} F_i = 0. \quad (5.4)$$

Diese Bedingungen legen die Koeffizienten $C_v^{(R' R)}$ in (5.2) eindeutig fest und es ergibt sich, wie in § 14

gezeigt wird, im einzelnen

$$\Psi_{vi}^{(R)} = \begin{cases} \Psi_{vi}^{(k)} = \left(\frac{1}{p_k} \delta_i^{(k)} - \frac{m_i}{p m} \right) C_v; & k=1, \dots, K, \\ \Psi_{vi}^{(K+\mu)} = \Psi_{\mu vi} = \frac{1}{3} \Psi_{\lambda \lambda i} \delta_{\mu v} + \overline{\Psi_{\mu vi}}, \\ \text{mit } \Psi_{\lambda \lambda i} = 3 \beta \left[\left(\kappa - \frac{5}{3} \right) \left(\frac{3}{2 \beta} - \frac{1}{2} m_i C^2 \right) + (\kappa - 1) (\bar{E}_i - E_i) \right], \\ \overline{\Psi_{\mu vi}} = \beta m_i \overline{C_\mu C_v}, \\ \Psi_{vi}^{(K+4)} = \Psi_{vi}^{(\beta)} = \left(\frac{5}{2 \beta} + \bar{E}_i - \frac{1}{2} m_i C^2 - E_i \right) C_v. \end{cases} \quad (5.5)$$

$$(5.6)$$

$$(5.7)$$

$$(5.8)$$

$$(5.9)$$

Durch die Überklammerung ist die Bildung des irreduziblen Tensors zweiter Stufe aus dem darunter stehenden Tensor symbolisiert:

$$\overline{a_{\mu\nu}} = \frac{1}{2} (a_{\mu\nu} + a_{\nu\mu}) - \frac{1}{3} a_{\lambda\lambda} \delta_{\mu\nu}. \quad (5.10)$$

Wegen κ siehe (3.14). Zwischen den $\Psi_{vi}^{(k)}$ besteht eine lineare Abhängigkeit

$$\sum_{k=1}^K \varrho_k \Psi_{vi}^{(k)} = 0. \quad (5.11)$$

Sie ergibt sich sofort aus der Definition (5.5) und der Relation (4.11).

Der Wertebereich von κ ist übrigens

$$1 < \kappa \leq \frac{5}{3},$$

wobei das Gleichheitszeichen für das einatomige Gemisch gilt. Beim einatomigen Gemisch, mit allen $E_i - E_i = 0$, verschwindet daher $\Psi_{\lambda\lambda i}$ identisch. Gleiches gilt dann nach (7.6) für $\Phi_{\lambda\lambda i}$ und nach (7.17) für die Volumviskosität.

§ 6. Eindeutigkeitsforderung an die Φ_i und Darstellung der Dichten, Stromdichten und Kraftdichten

Durch die Integral-Gln. (5.3) sind die Φ_i nicht eindeutig festgelegt. Aus einem gegebenen Satz von Lösungen Φ_i erhält man wieder einen solchen, indem man eine beliebige Linearkombination der additiven Stoßinvarianten $\Psi_i^{(R)}$ addiert. Die Φ_i sind eindeutig festgelegt, wenn man z. B. verlangt

$$\sum_i \int \Psi_i^{(R')} \Phi_i F_i = 0; \quad R' = 1, \dots, K+4. \quad (6.1)$$

Man könnte, statt das Verschwinden dieser Werte zu verlangen, irgend etwas anderes dafür vorschreiben, doch ist (6.1) wohl das einfachste Vorgehen.

Die Forderung (6.1) hat zur Folge, daß die Formel (2.5a) für die Dichten sich zu

$$d^{(R)} = \sum_i \int \psi_i^{(R)} F_i \quad (6.2)$$

vereinfacht, d. h. der Anteil $F_i \Phi_i$ von f_i , (4.1), trägt nichts zu ihnen bei. Indem man in der Darstellung (2.2) der $\psi_i^{(R)}$ die Geschwindigkeit \mathbf{c} durch $\mathbf{v} + \mathbf{C}$ ersetzt, findet man an Hand der Mittelwertformeln aus § 3 sogleich im einzelnen

$$\begin{aligned} d^{(k)} &= n_k, \quad k=1, \dots, K, \\ d^{(K+\mu)} &= \varrho v_\mu, \\ d^{(K+4)} &= \frac{1}{2} \varrho v^2 + n \left(\frac{3}{2} k T + \bar{E} \right). \end{aligned} \quad (6.3)$$

Die Wahl (6.1) zieht also insbesondere nach sich, daß nun unter \mathbf{v} die lokale mittlere Massengeschwindigkeit des Gemischs zu verstehen ist.

Für die Stromdichten (2.5b) hat man dann

$$\mathbf{j}_v^{(R)} = d^{(R)} \mathbf{v}_v + \mathbf{j}_v'^{(R)} + J_v^{(R)}, \quad (6.4)$$

wobei abgekürzt ist

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_v'^{(R)} &= \sum_i \int \psi_i^{(R)} C_v F_i, \\ J_v^{(R)} &= \sum_i \int \psi_i^{(R)} C_v \Phi_i F_i. \end{aligned} \quad (6.5)$$

Für die Kraftdichten (2.5c) gilt nach (4.12) bzw. einer partiellen Integration

$$k^{(R)} = k'^{(R)} + K^{(R)} \quad (6.6)$$

mit

$$\begin{aligned} k'^{(R)} &= \sum_i b_{vi} \beta m_i \int \psi_i^{(R)} C_v F_i, \\ K^{(R)} &= \sum_i b_{vi} \int \frac{\partial \psi_i^{(R)}}{\partial c_v} \Phi_i F_i. \end{aligned} \quad (6.7)$$

Indem man in (2.2) wieder \mathbf{c} durch $\mathbf{v} + \mathbf{C}$ ersetzt, findet man an Hand der Formeln aus § 3 sogleich im einzelnen

$$\mathbf{j}_v'^{(R)} = \begin{cases} 0 \\ p \delta_{\mu\nu} \text{ bzw. } k'^{(R)} \\ p v_\nu \end{cases} = \begin{cases} 0 \\ \varrho b_\mu \\ \varrho b_\lambda v_\lambda \end{cases} \quad \text{für } R = \begin{cases} 1, \dots, K \\ K+\mu \\ K+4. \end{cases} \quad (6.8)$$

Dabei haben wir abkürzend die mittlere Kraftdichte

$$\varrho b_\mu = \sum_i \varrho_i b_{\mu i} \quad (6.9)$$

für das Gemisch eingeführt.

Um die $J_v^{(R)}$, $K^{(R)}$ aufzuschreiben, notieren wir den folgenden Zusammenhang zwischen den additiven Stoßinvarianten (2.2) und denjenigen aus (4.10)

$$\begin{aligned} \psi_i^{(k)} &= p_k \Psi_i^{(k)}, \\ \psi_i^{(K+\mu)} &= v_\mu \sum_k m_k \psi_i^{(k)} + \frac{1}{\beta} \Psi_{\mu i}, \\ \psi_i^{(K+4)} &= \sum_k \left(-\frac{1}{2} m_k v^2 + \frac{5}{2\beta} + \overline{E_k} \right) \psi_i^{(k)} \\ &\quad + v_\lambda \psi_i^{(K+\lambda)} - \Psi_i^{(\beta)}. \end{aligned}$$

Dies liefert zunächst, wegen (5.2) und (6.1),

$$J_v^{(k)} = p_k \sum_i \int \Psi_{vi}^{(k)} \Phi_i F_i = \int C_v \Phi_k F_k = n_k V_{vk}. \quad (6.10)$$

Hierin bedeutet V_k die Diffusionsgeschwindigkeit der Komponente k im v -System. Wegen (5.11) verschwindet die mittlere Massendiffusion:

$$\sum_{k=1}^K \varrho_k V_{vk} = 0. \quad (6.11)$$

Dies und wieder (5.2) und (6.1) benutzend, findet man weiter

$$J_v^{(K+\mu)} = \frac{1}{\beta} \sum_i \int \Psi_{\mu vi} \Phi_i F_i = P_{\mu v} \quad (6.12)$$

für den Reibungstensor. Schließlich kommt auf dieselbe Weise

$$J_v^{(K+4)} = \sum_k \left(\frac{5}{2\beta} + \overline{E_k} \right) n_k V_{vk} + v_\lambda P_{\lambda v} + q_v \quad (6.13)$$

mit dem Wärmestrom

$$q_v = - \sum_i \int \Psi_{vi}^{(\beta)} \Phi_i F_i. \quad (6.14)$$

Für die $K^{(R)}$ aus (6.8) ergibt sich ohne weiteres

$$K^{(k)} = 0; \quad K^{(K+\mu)} = 0; \quad K^{(K+4)} = \sum_i b_{vi} \varrho_i V_{vi}. \quad (6.15)$$

Damit sind alle in den Erhaltungssätzen (2.6) vorkommenden Größen durch die Parameter der MAXWELL-Funktionen bzw. durch die Φ_i ausgedrückt.

§ 7. Aufspaltung der Φ_i und Darstellung der Transportkoeffizienten

Die Koeffizienten $\beta_v^{(R)}$ in den linearen Integralgleichungen (5.3) sind unabhängig voneinander. Deshalb kann man die Φ_i eindeutig aufspalten ge-

mäß

$$\Phi_i = - \sum_R \Phi_{vi}^{(R)} \beta_v^{(R)}, \quad (7.1)$$

wobei dann gilt

$$I_i(\Phi_v^{(R)}) = F_i \Psi_{vi}^{(R)}. \quad (7.2)$$

Die Eindeutigkeitsforderung (6.1) überträgt sich ebenfalls:

$$\sum_i \int \Psi_i^{(R')} \Phi_{vi}^{(R)} F_i = 0 \quad (7.3)$$

und die lineare Abhängigkeit (5.11) der $\Psi_{vi}^{(k)}$ liefert

$$\sum_{k=1}^K \varrho_k \Phi_{vi}^{(k)} = 0. \quad (7.4)$$

Im einzelnen besagt (7.2), mit den Bezeichnungen für die $\Psi_v^{(R)}$ aus (5.5 bis 9) und analogen Bezeichnungen für die $\Phi_v^{(R)}$, daß

$$I_i(\Phi_v^{(k)}) = F_i \Psi_{vi}^{(k)}, \quad k = 1, \dots, K, \quad (7.5)$$

$$I_i(\Phi_{\lambda\lambda}) = F_i \Psi_{\lambda\lambda i}, \quad (7.6)$$

$$I_i(\Phi_{\mu\nu}) = F_i \overline{\Psi_{\mu\nu i}}, \quad (7.7)$$

$$I_i(\Phi_v^{(\beta)}) = F_i \Psi_{vi}^{(\beta)}. \quad (7.8)$$

Die Forderungen (7.3) sind wegen der Drehinvarianz der Operatoren I_i erfüllt, sofern nur

$$\sum_i \int \Psi_{vi} \Phi_{vi}^{(R)} F_i = 0, \quad (7.9)$$

$$\sum_i \int \Psi_i^{(R')} \Phi_{\lambda\lambda i} F_i = 0 \quad \text{für } R \text{ bzw. } R' = 1, \dots, K, K+4. \quad (7.10)$$

Für den irreduziblen Tensor 2. Stufe $\overline{\Phi_{\mu\nu}}$ verschwinden alle Integrale aus (7.3) identisch.

Entsprechend der Aufspaltung (7.1) der Φ_i spalten nun auch die V_k , $P_{\mu\nu}$ und q aus (6.10, 12 und 14) auf. Man hat

$$\sum_i \int \Psi_{vi}^{(R)} \Phi_i F_i = - \sum_{R'} \Gamma_{vv'}^{(RR')} \beta_{v'}^{(R')} \quad (7.11)$$

mit

$$\Gamma_{vv'}^{(RR')} = \sum_i \int \Psi_{vi}^{(R)} \Phi_{v'i}^{(R')} F_i = [\Phi_v^{(R)}, \Phi_{v'}^{(R')}] = \Gamma_{v'v}^{(R'R)}. \quad (7.12)$$

Für die beiden letzten Gleichheiten sind (7.2) sowie (4.5 und 6) benutzt.

Aus Gründen der Drehinvarianz sind die Γ von der Form

$$\begin{aligned} \Gamma_{vv'}^{(kk')} &= \frac{\beta}{p} D_{kk'}^{(v)} \delta_{vv'}, \\ \Gamma_{vv'}^{(k\beta)} &= -D_{T k}^{(v)} \delta_{vv'}, \\ \Gamma_{\mu\nu, \mu'\nu'} &= \beta \eta_V \delta_{\mu\nu} \delta_{\mu'\nu'} + 2\beta \eta \Delta_{\mu\nu, \mu'\nu'}, \\ \Gamma_{vv'}^{(\beta\beta)} &= k T^2 \lambda_p \delta_{vv'}. \end{aligned} \quad (7.13)$$

Dabei ist

$$A_{\mu\nu, \mu'\nu'} = \frac{1}{2} (\delta_{\mu\mu'} \delta_{\nu\nu'} + \delta_{\mu\nu'} \delta_{\nu\mu'}) - \frac{1}{3} \delta_{\mu\nu} \delta_{\mu'\nu'},$$

also

$$A_{\mu\nu, \mu'\mu'} = 0; \quad A_{\mu\nu, \mu\nu} = 5. \quad (7.14)$$

Die in (7.13) eingeführten Skalare erweisen sich als die *Diffusionskonstanten im Bezugssystem der mittleren Massengeschwindigkeit v*

$$D_{kk'}^{(v)} = \frac{p}{3\beta} [\Phi_{\nu}^{(k)}, \Phi_{\nu}^{(k')}] = D_{k'k}^{(v)}, \quad (7.15)$$

Thermodiffusionskonstanten im v-System

$$D_{Tk}^{(v)} = -\frac{1}{3} [\Phi_{\nu}^{(k)}, \Phi_{\nu}^{(\beta)}], \quad (7.16)$$

$$\text{Volumviskosität} \quad \eta_V = \frac{1}{9\beta} [\Phi_{\lambda\lambda}, \Phi_{\lambda'\lambda'}], \quad (7.17)$$

$$\text{Scherviskosität} \quad \eta = \frac{1}{10\beta} [\Phi_{\mu\nu}, \Phi_{\mu\nu}], \quad (7.18)$$

Wärmeleitfähigkeit bei verschwindenden Partialdruckgradienten

$$\lambda_p = \frac{1}{3kT^2} [\Phi_{\nu}^{(\beta)}, \Phi_{\nu}^{(\beta)}]. \quad (7.19)$$

Denn nach (6.10, 12 und 14) sowie (7.11 bis 19) und (4.14) hat man als *Diffusionsgeschwindigkeiten im v-System*

$$V_{\nu k} = -\frac{1}{p} \sum_{k'} D_{kk'}^{(v)} \left(\frac{\partial p_{k'}}{\partial x_{\nu}} - \rho_{k'} b_{\nu k'} \right) - D_{Tk}^{(v)} \frac{\partial T}{T \partial x_{\nu}}, \quad (7.20)$$

als *Reibungstensor*

$$P_{\mu\nu} = -\eta_V \frac{\partial v_{\lambda}}{\partial x_{\lambda}} \delta_{\mu\nu} - \eta \left(\frac{\partial v_{\mu}}{\partial x_{\nu}} + \frac{\partial v_{\nu}}{\partial x_{\mu}} - \frac{2}{3} \frac{\partial v_{\lambda}}{\partial x_{\lambda}} \delta_{\mu\nu} \right), \quad (7.21)$$

und als *Wärmestrom*

$$q_{\nu} = -\sum_k D_{Tk}^{(v)} \left(\frac{\partial p_k}{\partial x_{\nu}} - \rho_k b_{\nu k} \right) - \lambda_p \frac{\partial T}{\partial x_{\nu}}. \quad (7.22)$$

Wegen (7.4) gilt übrigens

$$\sum_k \rho_k D_{kk'}^{(v)} = 0; \quad \sum_k \rho_k D_{Tk}^{(v)} = 0. \quad (7.23)$$

Wir schreiben (7.19 und 21) noch um durch Einführung der *Thermodiffusionsverhältnisse* k_T gemäß ⁴, S. 408:

$$D_{Tk}^{(v)} = \sum_{k'} D_{kk'}^{(v)} k_{Tk'} \quad \text{mit} \quad \sum_k k_{Tk} = 0, \quad (7.24)$$

und der *Wärmeleitfähigkeit* λ bei verschwindenden Diffusionsströmen gemäß ⁴, S. 410:

$$\lambda = \lambda_p - \frac{p}{T} \sum_k k_{Tk} D_{Tk}^{(v)}. \quad (7.25)$$

Man erhält so auch als *Diffusionsgeschwindigkeiten im v-System*

$$V_{\nu k} = -\frac{1}{p} \sum_{k'} D_{kk'}^{(v)} \left(\frac{\partial p_{k'}}{\partial x_{\nu}} - \rho_{k'} b_{\nu k'} + k_{Tk'} \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_{\nu}} \right) \quad (7.20 a)$$

und als *Wärmestrom*

$$q_{\nu} = p \sum_k k_{Tk} V_{\nu k} - \lambda \frac{\partial T}{\partial x_{\nu}}. \quad (7.22 a)$$

Die physikalische Bedeutung all dieser Größen leitet sich aus den Erhaltungssätzen in hydrodynamischer Näherung ab.

§ 8. Erhaltungssätze in hydrodynamischer Näherung

Die Erhaltungssätze in hydrodynamischer Näherung ergeben sich, indem man die Ströme (6.4) und Kräfte (6.6) gemäß (6.8, 10, 12, 13 und 15) spezifiziert und in (2.6) einsetzt unter Benutzung der Dichten (6.3). Man erhält nach einigen Umformungen

$$\text{die Diffusionsgleichungen} \quad \rho \frac{d}{dt} \frac{n_k}{\rho} + \frac{\partial n_k}{\partial x_{\nu}} V_{\nu k} = 0, \quad (8.1)$$

$$\text{die Bewegungsgleichung} \quad \rho \frac{dv_{\mu}}{dt} + \frac{\partial p}{\partial x_{\mu}} + \frac{\partial P_{\mu\nu}}{\partial x_{\nu}} = \rho b_{\mu} \quad (8.2)$$

und die *Wärmeleitungsgleichung*

$$\varrho \frac{d}{dt} \left[\frac{n}{\varrho} \left(\frac{3}{2} k T + \bar{E} \right) \right] + (p \delta_{\lambda\nu} + P_{\lambda\nu}) \frac{\partial v_{\lambda}}{\partial x_{\nu}} + \frac{\partial}{\partial x_{\nu}} \left[\sum_k \left(\frac{5}{2} k T + E \right) n_k V_{\nu k} + q_{\nu} \right] = \sum_k \varrho_k b_{\nu k} V_{\nu k}. \quad (8.3)$$

Die letztere kann man unter Verwendung der spezifischen Wärme c_p aus (3.13) auch als *Temperaturgleichung* schreiben:

$$\varrho c_p \frac{dT}{dt} - \frac{dp}{dt} + P_{\lambda\nu} \frac{\partial v_{\lambda}}{\partial x_{\nu}} + \sum_k \varrho_k c_{pk} \frac{\partial T}{\partial x_{\nu}} V_{\nu k} + \frac{\partial q_{\nu}}{\partial x_{\nu}} = \sum_k \varrho_k b_{\nu k} V_{\nu k}. \quad (8.3 a)$$

Damit hat man alle aus der phänomenologischen Theorie wohlbekannten Grundgleichungen für mehratomige Gasgemische.

III. Entwicklung der Verteilungsfunktionen nach einem Orthogonalsystem

§ 9. Das Orthogonalsystem

Um eine beliebige Funktion $\Phi_i(\mathbf{C}, J)$ zu entwickeln, benutzen wir die orthogonalen Tensoren

$$Q_{\mu_1 \dots \mu_l i}^{r p}(\mathbf{C}, J) = S_{l+\frac{1}{2}}^{(r)}(\beta \cdot \frac{1}{2} m_i C^2) C_{\mu_1 \dots \mu_l} P_i^{(p)}[\beta E_i(J)]. \quad (9.1)$$

Darin bedeuten $S_{l+\frac{1}{2}}^{(r)}$ die SONINESchen Polynome (s. Anm. 4, S. 373), $C_{\mu_1 \dots \mu_l}$ den irreduziblen kartesischen Tensor l-ter Stufe, aus der Geschwindigkeit \mathbf{C} aufgebaut (s. Anm. 4, S. 369) und die orthogonalisierten Polynome $P_i^{(p)}$ sollen gemäß der Rekursionsformel

$$\begin{aligned} P_i^{(0)} &= 1, \\ P_i^{(p)} &= -\beta E_i P_i^{(p-1)} + \sum_{q=0}^{p-1} (\beta E_i P_i^{(p-1)} P_i^{(q)} / \overline{P_i^{(q)2}}) P_i^{(q)} \end{aligned} \quad (9.2)$$

gebildet werden. Die Mittelung ist dabei im Sinne von (3.5) zu verstehen. Speziell ist also

$$P_i^{(1)} = \beta (\bar{E}_i - E_i) \quad (9.3)$$

$$\text{und nach (3.5 b):} \quad \overline{P_i^{(1)2}} = \beta^2 (\overline{E_i^2} - (\bar{E}_i)^2) = \frac{d\bar{E}_i}{k dT}. \quad (9.4)$$

Die Orthonormierungsrelationen der Tensoren (9.1) lauten

$$\begin{aligned} \int Q_i^{rp} Q_i^{sq} F_i &= (\tfrac{1}{2} + r)! N_i^{rp sq}, \\ \int Q_{\mu i}^{rp} Q_{\mu' i}^{sq} F_i &= (\tfrac{3}{2} + r)! N_i^{rp sq} \cdot \frac{2}{\beta m_i} \cdot \tfrac{1}{3} \delta_{\mu \mu'}, \\ \int Q_{\mu \nu i}^{rp} Q_{\mu' \nu' i}^{sq} F_i &= (\tfrac{5}{2} + r)! N_i^{rp sq} \cdot \left(\frac{2}{\beta m_i} \right)^2 \cdot \tfrac{2}{15} \Delta_{\mu \nu, \mu' \nu'}, \\ &\dots \end{aligned} \quad (9.5)$$

wobei an (7.14) erinnert sei und abgekürzt wurde

$$N_i^{rp sq} = \frac{n_i}{(1/2)! r!} \overline{P_i^{(p)2}} \delta_{rs} \delta_{pq}. \quad (9.6)$$

Wir werden später bei den Reihenentwicklungen nur einige wenige Glieder beibehalten und tatsächlich nur die folgenden Tensoren benutzen:

$$\begin{aligned} \text{Skalare} \quad Q_i^{00} &= 1, \\ Q_i^{10} &= \tfrac{3}{2} - \beta \cdot \tfrac{1}{2} m_i C^2, \quad Q_i^{01} = \beta (\bar{E}_i - E_i); \end{aligned} \quad (9.7)$$

$$\begin{aligned} \text{Vektoren} \quad Q_{\mu i}^{00} &= C_{\mu}, \\ Q_{\mu i}^{10} &= \left(\frac{5}{2} - \beta \cdot \frac{1}{2} m_i C^2\right) C_{\mu}, \quad Q_{\mu i}^{01} = \beta (\bar{E}_i - E_i) C_{\mu}; \end{aligned} \quad (9.8)$$

$$\text{Irreduzibler Tensor 2. Stufe} \quad Q_{\mu \nu i}^{00} = \overline{C_{\mu} C_{\nu}}. \quad (9.9)$$

Dementsprechend werden wir auch an Normierungsrelationen nur benötigen

$$\begin{aligned} \int (Q_i^{00})^2 F_i &= n_i, & \int (Q_i^{10})^2 F_i &= n_i \cdot \frac{3}{2}, & \int (Q_i^{01})^2 F_i &= n_i \frac{d\bar{E}_i}{k dT}, \\ \int Q_{\mu i}^{00} Q_{\mu i}^{00} F_i &= \frac{3 p_i}{m_i}, & \int Q_{\mu i}^{10} Q_{\mu i}^{10} F_i &= \frac{3 p_i}{m_i} \cdot \frac{5}{2}, & \int Q_{\mu i}^{01} Q_{\mu i}^{01} F_i &= \frac{3 p_i}{m_i} \cdot \frac{d\bar{E}_i}{k dT}, \\ \int Q_{\mu \nu i}^{00} Q_{\mu \nu i}^{00} F_i &= \frac{10 n_i}{\beta^2 m_i^2}. \end{aligned} \quad (9.10)$$

Mit Hilfe der Tensoren (9.7 und 8) können die Stoßinvarianten (4.10) wie folgt ausgedrückt werden:

$$\begin{aligned} \Psi_i^{(k)} &= \frac{1}{p_k} \delta_i^{(k)} Q_i^{00}, \\ \Psi_i^{(\beta)} &= \frac{1}{\beta} (Q_i^{00} + Q_i^{10} + Q_i^{01}), \\ \Psi_{\mu i} &= \beta m_i Q_{\mu i}^{00}. \end{aligned} \quad (9.11)$$

Die rechts in den Integral-Gln. (7.2) vorkommenden Funktionen $\Psi_{\nu i}^{(R)}$, welche in (5.5–9) einzeln aufgeführt sind, werden wie folgt durch die Tensoren (9.7 bis 9) dargestellt

$$\begin{aligned} \text{Skalar} \quad \Psi_{\lambda \lambda i} &= 3 \left[(\kappa - \frac{5}{3}) Q_i^{10} + (\kappa - 1) Q_i^{01} \right], \\ \text{Vektoren} \quad \Psi_{\mu i}^{(k)} &= \left(\frac{\delta_i^{(k)}}{p_k} - \frac{m_i}{p m} \right) Q_{\mu i}^{00}, \\ \Psi_{\mu i}^{(\beta)} &= \frac{1}{\beta} (Q_{\mu i}^{10} + Q_{\mu i}^{01}), \end{aligned} \quad (9.12)$$

$$\text{Tensor 2. Stufe} \quad \overline{\Psi_{\mu \nu i}} = \beta m_i Q_{\mu \nu i}^{00}.$$

§ 10. Entwicklung der Verteilungsfunktionen

Die Verteilungsfunktionen sind durch (4.1) und (7.1) in die Funktionen $\Phi_{\nu i}^{(R)}$ zerlegt – im einzelnen in (7.5–8) aufgeführt –, welche nun nach den Tensoren aus § 9 entwickelt werden sollen.

Wir beginnen mit dem *Skalar* aus (7.6) und setzen

$$\begin{aligned} \Phi_{\lambda \lambda i} &= \frac{3 m_i}{2 p} \sum_{sq} Q_i^{sq} B_{isq}^{(V)} \\ &\approx \frac{3 m_i}{2 p} (Q_i^{10} B_{i10}^{(V)} + Q_i^{01} B_{i01}^{(V)}). \end{aligned} \quad (10.1)$$

Die Eindeutigkeitsforderung (7.10) hat nämlich nach (9.5 und 10) zur Folge, daß

$$B_{k00}^{(V)} = 0; \quad \text{für } k = 1, \dots, K \quad (10.2)$$

und ferner ist danach

$$\sum_i Q_i \left(\frac{3}{2} B_{i10}^{(V)} + \frac{d\bar{E}_i}{k dT} B_{i01}^{(V)} \right) = 0. \quad (10.3)$$

Als nächstes entwickeln wir die *Vektoren* aus (7.5). Wir setzen ⁷

$$\begin{aligned} \Phi_{\nu i}^{(k)} &= \frac{m_i}{2 p^2} \sum_{sq} Q_{\nu i}^{sq} A_{isq}^{(k)} \\ &\approx \frac{m_i}{2 p^2} (Q_{\nu i}^{00} A_{i00}^{(k)} + Q_{\nu i}^{10} A_{i10}^{(k)} + Q_{\nu i}^{01} A_{i01}^{(k)}). \end{aligned} \quad (10.4)$$

Die Eindeutigkeitsforderung (7.9) bewirkt, daß

$$\sum_i Q_i A_{i00}^{(k)} = 0 \quad \text{für alle } k = 1, \dots, K. \quad (10.5)$$

Ferner bestehen nach (7.4) die linearen Abhängigkeiten

$$\sum_k Q_k A_{isq}^{(k)} = 0 \quad \text{für alle } i, s, q. \quad (10.6)$$

Weiter setzen wir für den *Vektor* aus (7.8) ⁸

$$\begin{aligned} \Phi_{\nu i}^{(\beta)} &= \frac{m_i}{2 n} \sum_{sq} Q_{\nu i}^{sq} A_{isq} \\ &\approx \frac{m_i}{2 n} (Q_{\nu i}^{00} A_{i00} + Q_{\nu i}^{10} A_{i10} + Q_{\nu i}^{01} A_{i01}). \end{aligned} \quad (10.7)$$

Die Eindeutigkeit (7.9) bewirkt, daß

$$\sum_i Q_i A_{i00} = 0. \quad (10.8)$$

Schließlich entwickeln wir den *irreduziblen Tensor* aus (7.7), indem wir setzen ⁸

$$\begin{aligned} \overline{\Phi_{\mu \nu i}} &= \frac{n m_i^2}{4 p^2} \sum_{sq} Q_{\mu \nu i}^{sq} B_{isq} \\ &\approx \frac{n m_i^2}{4 p^2} Q_{\mu \nu i}^{00} B_{i00}. \end{aligned} \quad (10.9)$$

⁷ Der Faktor vor der Summe ist so gewählt, daß beim einatomigen Gemisch Übereinstimmung mit den Entwicklungskoeffizienten A bzw. B aus Anm. ⁴, S. 419, besteht.

Diese Entwicklungen sind sodann in die Integral-Gln. (7.5–8) einzusetzen zur weiteren Behandlung. Zuvor soll aber der Zusammenhang der phänomenologischen Konstanten aus (7.15 bis 19) mit den obigen Entwicklungskoeffizienten angegeben werden.

§ 11. Zusammenhang der phänomenologischen Konstanten mit den Entwicklungskoeffizienten

Indem man die in (7.15 bis 19) vorkommenden ENSKOG-Klammern gemäß (7.12) durch die Summen der in $\Psi_{\nu}^{(R)}$ und $\Phi_{\nu}^{(R')}$ bilinearen Integrale ersetzt, mit den Entwicklungen (10.1, 4, 7 und 9) darin eingeht und die Orthonormierungsrelationen (9.5 bzw. 10) benutzt, findet man ohne Schwierigkeit für die *Volumviskosität*

$$\eta_V = -\frac{1}{2n} \sum_i q_i B_{i10}^{(V)} = -\frac{1}{3n} \sum_i q_i \frac{dE_i}{k dT} B_{i01}^{(V)}, \quad (11.1)$$

für die *Diffusionskonstanten im v-System*

$$D_{kk'}^{(v)} = \frac{1}{2n} A_{k00}^{(k')}, \quad (11.2)$$

für die *Thermoeffusionskonstanten im v-System*, wegen γ_i s. (3.11),

$$D_{Tk}^{(v)} = -\frac{1}{2n} A_{k00} = -\frac{1}{2n} \sum_i \gamma_i \left(\frac{5}{2} A_{i10}^{(k)} + \frac{dE_i}{k dT} A_{i01}^{(k)} \right), \quad (11.3)$$

für die *Wärmeleitfähigkeit*

$$\lambda_p = \frac{1}{2} \sum_i \gamma_i \left(\frac{5}{2} k A_{i10} + \frac{dE_i}{dT} A_{i01} \right) \quad (11.4)$$

und für die *Scherviskosität*

$$\eta = \frac{1}{4n} \sum_i q_i B_{i00}. \quad (11.5)$$

Die abgebrochenen Reihen in § 10 sind gerade so weit geführt, daß die phänomenologischen Konstanten nicht-verschwindende Werte annehmen.

§ 12. Umwandlung der Integralgleichungen in lineare Gleichungssysteme

Der Zweck der in § 10 vorgenommenen Entwicklung der Verteilungsfunktionen ist es, die fundamentalen Integral-Gln. (7.2) in lineare Gleichungssysteme überzuführen und so der numerischen Behandlung zugänglich zu machen. Bevor wir dies bewerkstelligen, ist es nötig dem Funktional $I_i(\Phi)$ aus (4.3) eine detaillierte Gestalt zu geben.

Wir setzen

$$I_i(\Phi) = \sum_{i_1} [I'_{ii_1}(\Phi_i) + I''_{ii_1}(\Phi_{i_1})],$$

wonach nach (4.3)

$$I'_{ii_1}(\Phi_i) = \sum_{i_1} \iint F_i F_{i_1}(\Phi_i - \Phi_{i_1}') \bar{\sigma}_{ii_1}(\dots) g d\mathbf{e}' d\mathbf{c}_1, \quad (12.1)$$

$$I''_{ii_1}(\Phi_{i_1}) = \sum_{i_1} \iint F_i F_{i_1}(\Phi_{i_1} - \Phi_i') \bar{\sigma}_{ii_1}(\dots) g d\mathbf{e}' d\mathbf{c}_1. \quad (12.2)$$

Für das weitere definieren wir für zwei beliebige Funktionssätze Ψ_i, Φ_i die Klammern

$$[\Psi, \Phi]_{ii_1}' = \int \Psi_i I'_{ii_1}(\Phi_i) = [\Phi, \Psi]_{ii_1}', \quad (12.3)$$

$$[\Psi, \Phi]_{ii_1}'' = \int \Psi_i I''_{ii_1}(\Phi_{i_1}) = [\Phi, \Psi]_{ii_1}''. \quad (12.4)$$

Die Integral-Gl. (7.2) lautet in detaillierter Gestalt

$$\sum_{i_1} [I'_{ii_1}(\Phi_{i_1}^{(R)}) + I''_{ii_1}(\Phi_{i_1}^{(R)})] = F_i \Psi_{i_1}^{(R)}. \quad (12.5)$$

Nun betrachten wir einzeln die zugehörigen Unterfälle (7.5 bis 8).

Wir beginnen mit der *skalaren Gleichung* (7.6). Setzt man darin die Entwicklung (10.1) ein, multipliziert beidseitig mit Q_i^{rp} und integriert beidseitig im Sinn von (2.3), so fällt rechts wegen der Orthogonalitätsrelationen (9.5) fast alles weg und man erhält, (9.10) benutzend, das unendliche Gleichungssystem, wegen γ_i siehe (3.11),

$$\sum_{i_1 s q} \gamma_{i_1} (b_{ii_1 r p s q}'^{(V)} B_{i s q}^{(V)} + b_{ii_1 r p s q}''^{(V)} B_{i_1 s q}^{(V)}) = (\kappa - \frac{5}{3}) \cdot \frac{3}{2} \delta_{r1} \delta_{p0} + (\kappa - 1) \frac{dE_i}{k dT} \delta_{r0} \delta_{p1}. \quad (12.6)$$

Dabei ist zur Abkürzung

$$\frac{1}{2} \beta m_i [Q^{rp}, Q^{sq}]'_{ii} = n_i n_{i_1} b_{ii, rpsq}^{(V)}, \quad \frac{1}{2} \beta m_i [Q^{rp}, Q^{sq}]''_{ii} = n_i n_{i_1} b_{ii, rpsq}^{(V)} \quad (12.7)$$

gesetzt worden.

Die *vektoriellen Gleichungen* (7.5) multiplizieren wir, nach Eintragen der Entwicklung (10.4), beidseitig mit Q_{vi}^{rp} und integrieren wie vorher. Man erhält, wieder (9.5 und 10) benutzend, das System

$$\sum_{i, sq} \gamma_{i_1} (a'_{ii, rpsq} A_{isq}^{(k)} + a''_{ii, rpsq} A_{i, sq}^{(k)}) = \frac{3}{2} \left(\frac{\delta_i^{(k)}}{\gamma_k} - \frac{m_i}{m} \right) \delta_{r0} \delta_{p0}. \quad (12.8)$$

Dabei ist abgekürzt

$$\frac{1}{4} \beta^2 m_i^2 [Q_v^{rp}, Q_v^{sq}]'_{ii} = n_i n_{i_1} a'_{ii, rpsq}, \quad \frac{1}{4} \beta^2 m_i m_{i_1} [Q_v^{rp}, Q_v^{sq}]''_{ii} = n_i n_{i_1} a''_{ii, rpsq}. \quad (12.9)$$

Die *vektorielle Gleichung* (7.8) behandeln wir, nach Eintragen der Entwicklung (10.7), ebenso, mit dem Ergebnis

$$\sum_{i, sq} \gamma_{i_1} (a'_{ii, rpsq} A_{isq} + a''_{ii, rpsq} A_{i, sq}) = \frac{3}{2} \left(\delta_{r1} \delta_{p0} + \frac{dE_i}{k dT} \delta_{r0} \delta_{p1} \right). \quad (12.10)$$

Die *tensorielle Gleichung* (7.7) schließlich multiplizieren wir, nach Eintragen der Entwicklung (10.9), beidseitig mit $Q_{\mu\nu}^{rp}$, integrieren und erhalten

$$\sum_{i, sq} \gamma_{i_1} (\sqrt{m_i} b'_{ii, rpsq} B_{isq} + \sqrt{m_{i_1}} b''_{ii, rpsq} B_{i, sq}) = 5 \sqrt{m_i} \delta_{r0} \delta_{p0}. \quad (12.11)$$

Dabei ist zur Abkürzung

$$\frac{1}{8} \beta^3 m_i^3 [Q_{\mu\nu}^{rp}, Q_{\mu\nu}^{sq}]'_{ii} = n_i n_{i_1} b'_{ii, rpsq}, \quad \frac{1}{8} \beta^3 (m_i m_{i_1})^{1/2} [Q_{\mu\nu}^{rp}, Q_{\mu\nu}^{sq}]''_{ii} = n_i n_{i_1} b''_{ii, rpsq} \quad (12.12)$$

gesetzt worden.

Die Matrizen (12.7, 9 und 12) haben einige allgemeine Eigenschaften, die noch notiert seien. Nach (12.3 und 4) gilt

$$X'_{ii, rpsq} = X'_{ii, sqrp}; \quad X''_{ii, rpsq} = X''_{ii, isqrp}, \quad (12.13)$$

wo X für $b^{(V)}$, a und b steht. Ferner ist nach den Erhaltungssätzen beim Zweierstoß

$$b_{ii, rp00}^{(V)} = 0; \quad b_{ii, rp00}^{(V)} = 0, \quad (12.14)$$

$$m_i^{-1} (b_{ii, rp10}^{(V)} + b_{ii, rp01}^{(V)}) + m_{i_1}^{-1} (b_{ii, rp10}^{(V)} + b_{ii, rp01}^{(V)}) = 0, \quad (12.15)$$

$$a'_{ii, rp00} + a''_{ii, rp00} = 0. \quad (12.16)$$

§ 13. Vereinfachung der linearen Gleichungssysteme

Die linearen Gleichungssysteme aus § 12 müssen, um praktisch verwendbar zu sein, drastisch vereinfacht werden. Wir folgen dabei dem bei den einatomigen Gasgemischen üblichen Verfahren.

Bei der *skalaren Gleichung* (12.6) nehmen wir an, daß alle nicht-diagonalen Matrixelemente $b^{(V)}$, $b''^{(V)}$ mit $s, q \neq r, p$ vernachlässigt werden dürfen. So erhält man an ihrer Stelle die beiden einfacheren Gleichungssysteme

$$\sum_{i_1} \gamma_{i_1} (b_{ii, i_1010}^{(V)} B_{i10}^{(V)} + b_{ii, i_1010}^{(V)} B_{i10}^{(V)}) \approx (\kappa - \frac{5}{3}) \cdot \frac{3}{2},$$

$$\sum_{i_1} \gamma_{i_1} (b_{ii, i_1011}^{(V)} B_{i01}^{(V)} + b_{ii, i_1011}^{(V)} B_{i01}^{(V)}) \approx (\kappa - 1) \cdot \frac{dE_i}{k dT}. \quad (13.1)$$

Alle hierin nicht vorkommenden $B^{(V)}$ verschwinden in dieser Näherung. Auflösen eines dieser Gleichungssysteme liefert gemäß (11.1) die *Volumviskosität*.

Bei der *vektoriellen Gleichung* (12.8) behalten wir ebenfalls nur die Diagonalelemente der Matrizen a' , a'' bei und erhalten nach (11.2) sowie mit Berücksichtigung von (12.16) das Gleichungssystem für die *Diffusionskonstanten*

$$\sum_{i_1} \gamma_{i_1} a'_{ii, 0000} (D_{ik}^{(v)} - D_{i,k}^{(v)}) \approx \frac{3}{4n} \left(\frac{\delta_i^{(k)}}{\gamma_k} - \frac{m_i}{m} \right). \quad (13.2)$$

Für die *Diffusionskonstante* $D^{(v)}$ eines binären Gemischs, s. Anm. 4, S. 413, ergibt sich insbesondere

$$D^{(v)} \approx (m_1 m_2 / m^2) \cdot \left(\frac{3}{4} n a'_{120000} \right). \quad (13.2a)$$

Die *vektorielle Gleichung* (12.10) ergibt bei Be-

schränkung auf die Diagonalelemente von a' , a'' die Gleichungssysteme

$$\begin{aligned} \sum_{i_1} \gamma_{i_1} (a'_{ii_1010} A_{i10} + a''_{ii_1010} A_{i10}) &\approx \frac{1.5}{4}; \\ \sum_{i_1} \gamma_{i_1} (a'_{ii_10101} A_{i01} + a''_{ii_10101} A_{i01}) &= \frac{3}{2} \frac{dE_i}{k dT}. \end{aligned} \quad (13.3)$$

Durch Auflösen nach den A und Einsetzen in (11.4) gewinnt man eine erste Näherung für die *Wärmeleitfähigkeit* λ_p . Alle übrigen in (12.10) enthaltenen Gleichungen haben verschwindende rechte Seiten, so daß in dieser ersten Näherung, außer A_{i10} und A_{i01} , alle A_{isq} verschwinden. Insbesondere verschwinden die A_{i00} und damit nach (11.3) die Thermodiffusionskonstanten. Um dafür eine zweite, nicht-verschwindende Näherung zu erhalten, gehen wir in (12.10), genommen für $r, p = 0,0$, einen Schritt weiter als eben. Wir berücksichtigen die nicht-diagonalen a' , a'' und setzen in den entsprechenden Termen die A der ersten Näherung ein, also die aus (13.3) gefundenen Werte bzw. Null. Nach (11.3) und mit Berücksichtigung von (12.16) erhält man so

$$\begin{aligned} \sum_{i_1} \gamma_{i_1} a'_{ii_10000} (D_{T_i}^{(v)} - D_{T_{i_1}}^{(v)}) \\ \approx \frac{1}{2n} \sum_{i_1} \gamma_{i_1} (a'_{ii_10010} A_{i10} - a'_{ii_10010} A_{i10} \\ + a'_{ii_10001} A_{i01} - a'_{ii_10001} A_{i01}). \end{aligned} \quad (13.4)$$

Nun kann man wie in Anm. 4, S. 424, fortfahren und erhält

$$k_{Ti} = \gamma_i \sum_j \gamma_j \alpha_{ij}, \quad (13.5)$$

wo die *Thermodiffusionsfaktoren* durch

$$\begin{aligned} \alpha_{ij} &= -\alpha_{ji} \\ &\approx \frac{2}{3} (a'_{ij0010} A_{i10} - a'_{ji0010} A_{j10} + a'_{ij0001} A_{i01} - a'_{ji0001} A_{j01}) \end{aligned} \quad (13.6)$$

gegeben sind.

Die *Tensorgleichung* (12.11) schließlich liefert bei Beschränkung auf Diagonalglieder das vereinfachte Gleichungssystem

$$\sum_{i_1} \gamma_{i_1} (\sqrt{m_{i_1}} b'_{ii_10000} B_{i00} + \sqrt{m_{i_1}} b''_{ii_10000} B_{i,00}) \approx 5 \sqrt{m_{i_1}}. \quad (13.7)$$

Auflösen hiervon liefert gemäß (11.5) die *Scherviskosität*.

IV. Ergänzungen

§ 14. Berechnung der Funktionen $\Psi_{vi}^{(R)}$ aus (5.5 bis 9)

Um $\Psi_{vi}^{(k)}$ aus (5.5) zu berechnen, bemerken wir, daß wegen des Vektorcharakters nach (5.2) gelten

muß

$$\Psi_{vi}^{(k)} = \Psi_{vi}^{(k)} C_v + \Psi_{vi}^{(k)} X^{(k)}. \quad (14.1)$$

Das einzige, was zu bestimmen ist, sind somit die Konstanten $X^{(k)}$ und sie sind festgelegt durch die Orthogonalitätsforderungen

$$\sum_i \int \Psi_{vi} \Psi_{vi}^{(k)} F_i = 0. \quad (14.2)$$

Nun ist nach (3.4a)

$$\sum_i \int \Psi_{vi} \Psi_{vi}^{(k)} C_v F_i = 3 \beta, \quad (14.3)$$

$$\sum_i \int \Psi_{vi} \Psi_{vi} F_i = 3 \beta \varrho. \quad (14.4)$$

Somit ist nach (14.2) $X^{(k)} = -1/\varrho$. In (14.1) eingesetzt, ergibt dies (5.5).

Der irreduzible Tensor $\overline{\Psi}_{\mu\nu i}$ aus (5.8) ist als solcher von selbst orthogonal zu allen $\Psi_i^{(R)}$. Um $\Psi_{\lambda\lambda i}$ aus (5.7) zu berechnen, bemerken wir, daß hierfür wegen dessen Skalareigenschaft nach (5.2) gelten muß

$$\Psi_{\lambda\lambda i} = \Psi_{\lambda i} C_\lambda + \sum_l \Psi_i^{(l)} Y^{(l)} + \Psi_i^{(\beta)} Y^{(\beta)}. \quad (14.5)$$

Das einzige, was zu bestimmen ist, sind die Konstanten $Y^{(l)}$, $Y^{(\beta)}$ und sie sind festgelegt durch die Orthogonalitätsforderungen

$$\begin{aligned} \sum_i \int \Psi_i^{(k)} \Psi_{\lambda\lambda i} F_i &= 0; \quad k = 1, \dots, K, \\ \sum_i \int \Psi_i^{(\beta)} \Psi_{\lambda\lambda i} F_i &= 0. \end{aligned} \quad (14.6)$$

Nach den Mittelwertformeln aus § 3 ist

$$\sum_i \int \Psi_i^{(k)} \Psi_i^{(l)} F_i = \beta \delta_{kl} / p_k, \quad (14.7)$$

$$\sum_i \int \Psi_i^{(k)} \Psi_i^{(\beta)} F_i = 1 \quad (14.8)$$

$$\text{und} \quad \sum_i \int \Psi_i^{(\beta)} \Psi_{\lambda i} C_\lambda F_i = 0, \quad (14.9)$$

$$\sum_i \int \Psi_i^{(\beta)} \Psi_i^{(\beta)} F_i = n \beta^{-2} \left(\frac{5}{2} + \frac{dE}{k dT} \right). \quad (14.10)$$

Geht man mit (14.3 und 7 bis 10) in (14.6) ein, so findet man nach kurzer Rechnung

$$Y^{(l)} = -3 p_l \varkappa; \quad Y^{(\beta)} = 3 \beta (\varkappa - 1)$$

mit \varkappa aus (3.14). Einsetzen in (14.5) liefert so gleich (5.7).

Um schließlich $\Psi_{vi}^{(\beta)}$ aus (5.9) zu berechnen, setzen wir entsprechend dessen Vektorcharakter nach (5.2)

$$\Psi_{vi}^{(\beta)} = \Psi_{vi}^{(\beta)} C_v + \Psi_{vi}^{(\beta)} Z. \quad (14.11)$$

Die Orthogonalitätsforderung

$$\sum_i \int \Psi_{vi} \Psi_{vi}^{(\beta)} F_i = 0 \quad (14.12)$$

liefert nach (14.9) $Z=0$ und damit hat man (5.9).

§ 15. Das Bezugssystem der mittleren Teilchengeschwindigkeit

Die Eindeutigkeitsforderungen (6.1) führen, wie in § 6 ausgeführt ist, zur Auszeichnung des Bezugssystems der mittleren Massengeschwindigkeit \mathbf{v} . Für viele Zwecke ist das Bezugssystem der mittleren Teilchengeschwindigkeit \mathbf{w} praktisch. Deshalb seien noch einige Formeln angegeben, welche die Umrechnung vom einen System zum anderen bewirken.

Aus der zweifachen Darstellung der mittleren Geschwindigkeit der Moleküle k

$$\mathbf{v}_k = \mathbf{v} + \mathbf{V}_k = \mathbf{w} + \mathbf{W}_k$$

und den Forderungen

$$\sum_k \varrho_k \mathbf{V}_k = 0; \quad \sum_k n_k \mathbf{W}_k = 0$$

entnimmt man als Zusammenhang der Diffusionsgeschwindigkeiten \mathbf{W}_k bzw. \mathbf{V}_k im w - bzw. v -System sofort

$$\mathbf{W}_k = \mathbf{V}_k - \sum_{k'} \gamma_{k'} \mathbf{V}_{k'} \quad (15.1)$$

oder umgekehrt

$$\mathbf{V}_k = \mathbf{W}_k - \sum_{k'} \varrho_{k'} \mathbf{W}_{k'} / \varrho. \quad (15.2)$$

Nach (6.10) ist daher

$$n_k \mathbf{W}_{vk} = p_k \sum_i \int \tilde{\Psi}_{vi}^{(k)} \Phi_i F_i, \quad (15.3)$$

wobei nach (15.1) und (5.5)

$$\tilde{\Psi}_{vi}^{(k)} = \Psi_{vi}^{(k)} - \sum_{k'} \gamma_{k'} \Psi_{vi}^{(k')} = \frac{1}{p} \left(\frac{\delta_i^{(k)}}{\gamma_k} - 1 \right) C_v. \quad (15.4)$$

Analog sei eingeführt

$$\tilde{\Phi}_{vi}^{(k)} = \Phi_{vi}^{(k)} - \sum_{k'} \gamma_{k'} \Phi_{vi}^{(k')} \quad (15.5)$$

oder umgekehrt

$$\Phi_{vi}^{(k)} = \tilde{\Phi}_{vi}^{(k)} - \sum_{k'} \varrho_{k'} \tilde{\Phi}_{vi}^{(k')} / \varrho.$$

Setzt man letzteres in die Aufspaltung (7.1) von Φ_i ein, so wird man auf die Definition

$$\tilde{\beta}_v^{(k)} = \beta_v^{(k)} - \varrho_k \sum_{k'} \beta_v^{(k')} / \varrho \quad (15.6)$$

geführt. Es ist dann

$$\sum_k \tilde{\Phi}_{vi}^{(k)} \tilde{\beta}_v^{(k)} = \sum_k \Phi_{vi}^{(k)} \beta_v^{(k)} \quad (15.7)$$

und es bestehen die linearen Abhängigkeiten

$$\sum_k \gamma_k \tilde{\Psi}_{vi}^{(k)} = \sum_k \gamma_k \tilde{\Phi}_{vi}^{(k)} = \sum_k \tilde{\beta}_v^{(k)} = 0. \quad (15.8)$$

Die Integral-Gl. (7.5) gilt entsprechend:

$$I_i(\tilde{\Phi}_v^{(k)}) = F_i \tilde{\Psi}_{vi}^{(k)}, \quad k=1, \dots, K \quad (15.9)$$

und auch die Eindeutigkeitsforderung (7.9) überträgt sich in gleicher Form.

Die Reihenentwicklung von $\tilde{\Phi}_v^{(k)}$ hat die Gestalt von (10.4) mit Koeffizienten \tilde{A} , die mit denjenigen aus (10.4) gemäß

$$\tilde{A}_{isq}^{(k)} = A_{isq}^{(k)} - \sum_{k'} \gamma_{k'} A_{isq}^{(k')} \quad (15.10)$$

zusammenhängen. Die Eindeutigkeitsforderung (10.5) überträgt sich ungeändert auf die \tilde{A} .

Nun führt man die *Diffusionskonstanten im w -System* ein

$$\begin{aligned} D_{kk'}^{(w)} &= \frac{p}{3\beta} [\tilde{\Phi}_v^{(k)}, \tilde{\Phi}_v^{(k')}] = D_{kk'}^{(v)} \\ &= \frac{1}{2n} (\tilde{A}_{k00}^{(k')} - \sum_i \gamma_i \tilde{A}_{i00}^{(k')}), \end{aligned} \quad (15.11)$$

sowie die *Thermodiffusionskonstanten im w -System*

$$\begin{aligned} D_{Tk}^{(w)} &= -\frac{1}{3} [\tilde{\Phi}_v^{(k)}, \Phi_v^{(\beta)}] \\ &= -\frac{1}{2n} (A_{k00} - \sum_i \gamma_i A_{i00}) \\ &= -\frac{1}{2n} \sum_i \gamma_i \left(\frac{5}{2} \tilde{A}_{i10}^{(k)} + \frac{dE_i}{k dT} \tilde{A}_{i01}^{(k)} \right). \end{aligned} \quad (15.12)$$

Diese stimmen im einatomigen Fall mit den $D_{kk'}$, D_{Tk} aus Anm. 4, S. 407, überein. Einsetzen von (15.5) in (15.11 und 12) und Vergleich mit (7.15 und 16) zeigt, daß

$$D_{kk'}^{(w)} = D_{kk'}^{(v)} - \sum_l \gamma_l D_{lk}^{(v)} - \sum_{l'} D_{kl'}^{(v)} \gamma_{l'} + \sum_{ll'} \gamma_l D_{ll'}^{(v)} \gamma_{l'}$$

$$\text{und} \quad D_{Tk}^{(w)} = D_{Tk}^{(v)} - \sum_l \gamma_l D_{Tl}^{(v)}. \quad (15.13)$$

Die Umkehrung dieser beiden Beziehungen wurde schon früher 4, S. 411, für die einatomigen Gemische konstatiert. Die in (7.24) eingeführten Thermodiffusionsverhältnisse werden hingegen von den linearen Transformationen (15.13) nicht betroffen. Es gilt auch

$$D_{Tk}^{(w)} = \sum_{k'} D_{kk'}^{(w)} k_{Tk'}. \quad (15.14)$$

Die Gln. (12.8) und (13.2) gelten mit geringer

Änderung auch für $\tilde{A}_{isq}^{(k)}$ bzw. $D_{ik}^{(w)}$. Man hat nach (15.10) lediglich auf der rechten Seite

$$\frac{\delta_i^{(k)}}{\gamma_k} - \frac{m_i}{m} \quad \text{durch} \quad \frac{\delta_i^{(k)}}{\gamma_k} - 1 \quad (15.15)$$

zu ersetzen. Und ferner ergibt sich an Stelle von (13.2a) die Gleichung

$$D^{(w)} = \frac{3}{4} n a'_{120000} \quad (15.16)$$

für die *Diffusionskonstante eines binären Gemischs im w-System*. Hingegen gilt (13.4) unverändert auch für $D_{Ti}^{(w)}$.

Setzt man schließlich in (15.3) die gemäß (7.1) aufgespaltenen Φ_i ein und benutzt (15.7), so erhält man unter Verwendung von (15.6), (4.14) sowie von (15.11 und 12) für die *Diffusionsgeschwindigkeiten im w-System* den bekannten Ausdruck

$$W_{rk} = - \sum_{k'} \frac{D_{kk'}^{(w)}}{k'} \left[\frac{\partial \gamma_{k'}}{\partial x_v} + \left(\gamma_{k'} - \frac{\varrho_{k'}}{\varrho} \right) \frac{\partial p}{p \partial x_v} - \frac{\varrho_{k'}}{\varrho} (b_{rk'} - b_r) \right] - D_{Tk}^{(w)} \frac{\partial T}{T \partial x_v}. \quad (15.17)$$

Für den *Wärmestrom* aus (7.22a) kann man wegen der Nebenbedingung $\sum k_{Tk} = 0$ auch schreiben

$$q_v = p \sum_k k_{Tk} W_{rk} - \lambda \frac{\partial T}{\partial x_v}. \quad (15.18)$$

Er ist unabhängig vom Bezugssystem. Die *Temperaturgleichung* (8.3a) nimmt nach kurzer Umrechnung die Gestalt an:

$$\varrho c_p \left(\frac{dT}{dt} \right)_w - \frac{dp}{dt} + P_{\lambda v} \frac{\partial v_k}{\partial x_v} + \sum_k n_k \frac{dE_k}{dT} W_{rk} \frac{\partial T}{\partial x_v} + \frac{\partial q_v}{\partial x_v} = \sum_k \varrho_k b_{rk} V_{rk}. \quad (15.19)$$

Dabei ist $(d/dT)_w$ analog zu (4.13) mit w_v an Stelle von v_v zu bilden. Dies mag genügen zur Erläuterung des Zusammenhangs der beiden Bezugssysteme.

Thermodiffusion in binären Gemischen geschmolzener Salze

I. $\text{LiNO}_3 - \text{AgNO}_3$

VON SILAS GUSTAFSSON und ARNOLD LUNDÉN

Aus dem Physikalischen Institut der Chalmers Technischen Hochschule, Göteborg

(Z. Naturforsch. **17 a**, 376—379 [1962]; eingegangen am 26. März 1962)

Bei Thermodiffusion in Gemischen, wo der Unterschied zwischen den Dichten der beiden Komponenten groß ist, kann der sog. vergessene Effekt ausschlaggebend sein, d. h. die schwere Komponente kann unabhängig von der Richtung des Elementareffektes nach unten angereichert werden. Letzteres kann aber dadurch festgestellt werden, daß ein Isotopieeffekt gleichzeitig mit der Trennung der beiden Komponenten gemessen wird. In einer Konvektionszelle wurde Thermodiffusion in $\text{LiNO}_3 - \text{AgNO}_3$ -Gemischen über den Konzentrationsbereich 20—100 Mol-% LiNO_3 bei etwa 300 °C untersucht. Im oberen Teil der Zelle wurde sowohl LiNO_3 als auch das leichte Isotop ^6Li angereichert. Dies bedeutet, daß LiNO_3 gegen die warme Wand wandert.

Thermodiffusion in Flüssigkeiten ist hauptsächlich in wäßrigen Lösungen und binären Gemischen organischer Flüssigkeiten untersucht worden^{1,2}, d. h. in der Nähe der Zimmertemperatur. Bei höheren Temperaturen sind einige geschmolzene binäre Legierungen untersucht worden². Unter den Salz-

schmelzen ist Thermodiffusion bisher nur in $\text{KNO}_3 - \text{AgNO}_3$ festgestellt worden^{3,4}, wo es sich ergab, daß AgNO_3 an der kalten Seite angereichert wird. Es wurde aber nur der Bereich mit kleiner AgNO_3 -Konzentration (1 Mol-%³ bzw. 4—18 Mol-%⁴) untersucht, und man hat mit einem senkrechten Tempera-

¹ W. JOST, Diffusion, Academic Press, New York 1960, p. 489 and A 78.

² G. R. GROVE, MLM-1088 (1959) Thermal Diffusion. A Bibliography.

³ K. HIROTA, I. MATSUNAGA u. Y. TANAKA, J. Chem. Soc., Japan **64**, 811 [1943]; Chem. Abstr. **41**, 3346 d [1947].

⁴ S. NAGaura u. K. SASAKI, J. Chem. Soc., Japan, Pure Chem. Sec. **77**, 1659 [1956].