

ZUSAMMENHÄNGE ZWISCHEN TRANSPORT- KOEFFIZIENTEN—EINE SYSTEMATIK NACH DER THEORIE DER THERMODYNAMIK IRREVERSIBLER PROZESSE

K. STEPHAN und K. LUCAS

Institut für Thermodynamik, Technische Universität, Berlin, W. Germany

(Received 21 March 1970)

Zusammenfassung—Es wird ein allgemeines Schema zur Herleitung von Zusammenhängen zwischen empirischen Transportkoeffizienten nach den Methoden der Thermodynamik irreversibler Prozesse angegeben. Die Grenzen dieser Theorie zur Herleitung solcher Beziehungen werden diskutiert und eine einfache Formel für die Zahl der existierenden Zusammenhänge abgeleitet. Das allgemeine Schema wird als Beispiel auf ein polynäres System angewandt, in dem eine äussere Kraft, Temperatur- und Konzentrationsgradienten auftreten.

1. AUFGABE

EINE wichtige Teilaufgabe bei der Behandlung von Problemen des Wärme- und Stofftransportes ist die Ermittlung von Transportkoeffizienten. Trotz vieler sorgfältiger Messungen sind bisher noch zu wenige dieser Grössen genügend genau bekannt. Man bemüht sich daher seit langem, Theorien zu erarbeiten, welche die Berechnung unbekannter Transportkoeffizienten gestatten. Derartige Theorien stellen die statistische Mechanik und die Kinetik der Fluide und Festkörper bereit. Beide setzen jedoch bestimmte Modelle über die molekulare Struktur und über die Wechselwirkungskräfte voraus. Diese sind meistens unbekannt oder unsicher, so dass die Methoden der statistischen Mechanik und der Kinetik nur in Sonderfällen zu technisch brauchbaren Ergebnissen führen.

Eine allgemeine, makroskopisch-phänomenologische Theorie zur Behandlung von Transportvorgängen stellt die Thermodynamik irreversibler Prozesse dar. Sie führt zwar nicht zu

numerischen Werten für die Transportkoeffizienten, erlaubt es jedoch, einzelne Transportkoeffizienten über thermodynamische Grössen miteinander zu verknüpfen. Diese Zusammenhänge sind besonders dann vorteilhaft, wenn man durch sie schwierig zu messende Transportkoeffizienten auf bekannte oder leicht zu ermittelnde zurückführen kann.

In der vorliegenden Arbeit soll ein allgemeines Schema zur Herleitung solcher Korrelationen angegeben werden. Nach einer Diskussion über die Grenzen der Theorie für den Aufbau derartiger Zusammenhänge soll das Schema am Beispiel der Transportvorgänge in polynären Gemischen bei Anwesenheit einer äusseren Kraft, von Konzentrations- und Temperaturgradienten erläutert werden. Die dabei hergeleiteten Gleichungen sollen für ideale Gasgemische vereinfacht und für das binäre Gemisch $\text{NO}-\text{N}_2$ sowie die aus 5 Komponenten bestehende Luft im Dissoziations-Gleichgewichtszustand ausgewertet werden.

2. SCHEMA FÜR DIE HERLEITUNG VON BEZIEHUNGEN ZWISCHEN TRANSPORTKOEFFIZIENTEN

In der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse sind die Stoff- und Energieströme J_i über die phänomenologischen Koeffizienten α_{ik} linear mit den generalisierten Kräften X_k verknüpft, gemäss

$$J_i = \sum_k \alpha_{ik} X_k \quad (i, k = 1, 2, \dots, N) \quad (1)$$

wobei sich die Summe über alle unabhängigen N Kräfte X_k erstreckt. Die phänomenologischen Koeffizienten sind i.a. nicht direkt der Messung zugänglich. Sie sind grundlegender als die durch empirische Ansätze definierten Transportkoeffizienten, wie Diffusionskoeffizient, Wärmeleitfähigkeit und andere. Die empirischen Ansätze für den Strom J_i des gleichen Systems haben die Form

$$J_i = \sum_k a_{ik} Y_k \quad \begin{matrix} (j = 1, 2, \dots, N) \\ (k = 1, 2, \dots, N') \end{matrix} \quad (2)$$

mit den empirischen Transportkoeffizienten a_{ik} und den "empirischen Kräften" Y_k . Die Summe ist über die N' Kräfte Y_k des Systems zu erstrecken, wobei gilt $N' \leq N$.

Vergleicht man die Gleichungen (1) und (2) miteinander, so wird sofort ersichtlich, dass die phänomenologischen Koeffizienten α_{ik} auf die empirischen zurückzuführen sind, wenn man die generalisierten Kräfte durch die empirischen ausdrücken kann. Dies ist i.a. leicht möglich, da die "empirischen Kräfte" über thermodynamische Grössen linear mit den phänomenologischen verknüpft sind. In einigen Fällen sind beide identisch. Die "empirischen Kräfte" sind somit in den X_k der Gleichung (1) enthalten. Setzt man sie dort nacheinander bis auf eine gleich null, so erhält man Gleichungen, die sich oft unmittelbar mit empirischen Ansätzen identifizieren lassen. Durch Koeffizientenvergleich ergeben sich dann Zusammenhänge zwischen den empirischen und phänomenologischen Transportkoeffizienten. Ist die Zahl der durch Gleichungen (2) eingeführten empirischen Koeffizienten grösser als die der phänomeno-

logischen, so kann man mehrere empirische Transportkoeffizienten auf denselben phänomenologischen Koeffizienten zurückführen. Da ausserdem für generalisierte Kräfte, die in bezug auf Zeitumkehr gerade sind, das Onsagersche Reziprozitätsgesetz $\alpha_{ik} = \alpha_{ki}$ und für solche, die in bezug auf Zeitumkehr ungerade sind, die Casimirsche Relation $\alpha_{ik} = -\alpha_{ki}$ gilt, sind weitere verschiedene empirische Transportkoeffizienten dem gleichen phänomenologischen Koeffizienten zugeordnet. Elimination der einander gleichen phänomenologischen Koeffizienten führt zu Relationen zwischen empirischen Transportkoeffizienten.

Nach dem hier beschriebenen Schema haben verschiedene Autoren ([1, 2] u.a.) Beziehungen zwischen einigen empirischen Transportkoeffizienten wie denen für Diffusion und Druckdiffusion, Thermodiffusion und Diffusionsthermoeffekt, elektrokinetischen Effekten und anderen für binäre Systeme hergeleitet. Eine allgemeine Ableitung für polynäre Systeme steht noch aus. Nach einigen Bemerkungen über die Grenzen der Theorie soll diese hier gegeben und auf ein spezielles System angewandt werden.

3. GRENZEN FÜR DEN AUFBAU VON RELATIONEN ZWISCHEN EMPIRISCHEN TRANSPORTKOEFFIZIENTEN

Von besonderem Interesse ist die Frage, welche empirischen Transportkoeffizienten man nach dem zuvor geschilderten Schema miteinander verknüpfen kann.

Eine Reihe von Verknüpfungen ist durch das Symmetrieprinzip von Curie ausgeschlossen. Dieses besagt bekanntlich, dass in isotropen Systemen solche Kräfte, deren Tensorstufe sich um eine ungerade Zahl unterscheidet, nicht in Wechselwirkung zueinandertreten können. Eine ausführliche Darstellung und Begründung findet man bei De Groot-Mazur ([2] S. 57). Somit kann zum Beispiel ein Phänomen des Impulstransportes, das durch den Spannungstensor (Tensor zweiter Stufe) charakterisiert ist, nicht mit einem Phänomen des Wärmetransportes verknüpft werden, das durch einen Vektor

(Tensor 1. Stufe) charakterisiert wird. Die Viskosität kann demnach nicht nach dem beschriebenen Schema mit der Wärmeleitfähigkeit verknüpft werden, obwohl in der kinetischen Gastheorie ein solcher Zusammenhang nachgewiesen wird.

Das Symmetrieprinzip von Curie ist jedoch nicht die einzige Grenze für die Ableitung der angestrebten Relationen. Um dies zu zeigen, ist es zweckmässig, zwischen Grund- und Überlagerungseffekten zu unterscheiden. Enthält Gleichung (1) nur unabhängige Ströme und Kräfte, so sollen Grundeffekte solche sein, deren phänomenologische Koeffizienten α_{ii} sind, während bei Überlagerungseffekten die phänomenologischen Koeffizienten α_{ik} mit $i \neq k$ auftreten. Stellt zum Beispiel der Strom J_i einen Wärmestrom dar, so ist im Sinne dieser Definition der Wärmetransport durch Temperaturunterschiede ein Grundeffekt, der Wärmetransport durch Konzentrationsunterschiede dagegen ein Überlagerungseffekt. Ist hingegen J_i ein Materiestrom, so sind der Materietransport durch Konzentrations- und Druckunterschiede Grundeffekte, der Materietransport durch Temperaturunterschiede dagegen ein Überlagerungseffekt.

Die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse stellt keine Verknüpfungsrelationen zwischen den phänomenologischen Koeffizienten solcher Grundeffekte bereit, die zu verschiedenen Strömen gehören. Somit können die phänomenologischen und damit auch die empirischen Transportkoeffizienten von Grundeffekten wie Wärmeleitung, gewöhnliche Diffusion, innere Reibung und Elektrizitätsleitung nach den hier beschriebenen Methoden nicht zueinander in Beziehung gesetzt werden. Ein Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmeleitfähigkeit, wie sie das Wiedemann-Franz-Lorenzsche Gesetz für Metalle voraussagt, kann die Thermodynamik der irreversiblen Prozesse mithin nicht liefern. Hingegen ist es ohne weiteres möglich, die empirischen Transportkoeffizienten von Grund-

effekten des gleichen Stromes miteinander zu verknüpfen, da sie gemäss der obigen Definition des Begriffes Grundeffekt durch einen einzigen phänomenologischen Koeffizienten beschrieben werden. Elimination dieses phänomenologischen Koeffizienten liefert den gesuchten Zusammenhang zwischen den empirischen Koeffizienten. Ein Beispiel für eine derartige Verknüpfung ist die Beziehung zwischen dem gewöhnlichen Diffusionskoeffizienten und dem Koeffizienten der Druckdiffusion [1, S. 356].

Für Überlagerungseffekte, die nicht vom Curie-Prinzip verboten werden, gelten die Onsager-Casimirschen Reziprozitätsgesetze (vgl. z.B. [1] S. 103)

$$\alpha_{ik} = \varepsilon_i \varepsilon_k \alpha_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, N) \quad (3)$$

mit $\varepsilon_m = 1$, wenn die Kraft X_m invariant gegenüber einer Zeittransformation und $\varepsilon_m = -1$, wenn die Kraft X_m nicht invariant gegenüber einer Zeittransformation ist, worin der Index m für die Indices i oder k steht. Mit Hilfe von Gleichung (3) kann man weitere phänomenologische Koeffizienten eliminieren und auf diese Weise weitere Relationen zwischen empirischen Koeffizienten aufbauen.

Damit sind die Grenzen für die Ableitung von Zusammenhängen zwischen empirischen Transportkoeffizienten abgesteckt: Nach den Methoden der Thermodynamik irreversibler Prozesse kann man nur solche empirischen Transportkoeffizienten miteinander verknüpfen, die zu Überlagerungseffekten von gleicher oder geradzahlig voneinander verschiedenen Tensorstufen gehören, oder die Grundeffekten des gleichen Stromes zugeordnet sind.

Darüber hinaus noch weitere, möglicherweise sogar experimentell nachgewiesene Relationen zwischen empirischen Transportkoeffizienten können nicht mit Hilfe der Gesetze der Thermodynamik irreversibler Prozesse hergeleitet werden. Diese engen Grenzen haben letztlich ihren Ursprung in der makroskopischen Struktur der Theorie.

Von Interesse ist noch die Zahl der Relationen, die zwischen den N' empirischen Koeffizienten

der Ströme J_i nach Gleichung (2) existieren. Diese Frage ist leicht zu beantworten, wenn man beachtet, dass die Matrix L der phänomenologischen Koeffizienten

$$L = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \dots & \alpha_{1N} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} & \dots & \alpha_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \alpha_{N1} & \alpha_{N2} & \dots & \alpha_{NN} \end{pmatrix} \quad (4)$$

nach den Reziprozitätsgesetzen

$$z \leq \frac{N}{2}(N+1) \quad (5)$$

voneinander unabhängige phänomenologische Koeffizienten enthält, wobei N die Zahl der voneinander unabhängigen Ströme bezeichnet. Das Kleiner-Zeichen in Gleichung (5) gilt, wenn infolge des Curieschen Symmetrieprinzips einige phänomenologischen Koeffizienten wegfallen. Es existieren somit z voneinander unabhängige empirische Transportkoeffizienten, und man hat noch

$$t = N; N' - z \quad (6)$$

Relationen zwischen empirischen Transportkoeffizienten, die man nach dem zuvor beschriebenen Schema aufbauen kann.

Dieses allgemeine Schema wurde von uns auf eine Reihe spezieller Systeme angewandt, um Korrelationen zwischen empirischen Transportkoeffizienten aufstellen. Auf diese Weise abgeleitete Beziehungen sind zum Beispiel die zwischen Druckdiffusions- und Diffusionskoeffizienten in polynären Systemen, Diffusionsthermo- und Thermoeffusionskoeffizienten in polynären Systemen mit und ohne chemische Reaktionen, die Thomsonschen Gleichungen für Elektronenleiter und einige Zusammenhänge zwischen Transportkoeffizienten in heterogenen, elektrisch neutralen und geladenen Systemen.

Bei einigen der betrachteten Systeme mussten die Dissipationsfunktion oder die phänomenologischen Gleichungen transformiert werden, um die gesuchten Zusammenhänge abzuleiten.

Da die zugehörigen Rechnungen recht umfangreich sind, aber stets nach dem gleichen Schema ablaufen, soll im folgenden das Rechenchema nur an einem Beispiel erörtert werden.

4. ANWENDUNGSBEISPIEL: THERMODIFFUSION, SEDIMENTATION UND DIFFUSION IN POLYNÄREN GEMISCHEN

4.1 Beschreibung des Systems

Es werde ein System aus N ungeladenen Komponenten betrachtet, in dem Konzentrations- und Temperaturgradienten vorhanden sind. Als einzige äussere Kraft sei die Schwerkraft wirksam. In einem solchen System können folgende Transportvorgänge auftreten:

Der Materietransport infolge der Schwerkraft, die Sedimentation, führt zu einer Stofftrennung. Dadurch bauen sich Konzentrationsgradienten auf Grund von Konzentrationsgradienten als Diffusionsthermoeffekt. Der Wärmestrom ebenfalls einen Massenstrom hervor (Thermoeffusion). Ferner fliesst ein Wärmestrom, der hervorgerufen wird durch Temperatur- und Konzentrationsgradienten sowie durch die Schwerkraft. Bekanntlich bezeichnet man den Wärmestrom auf Grund von Temperaturgradienten als Wärmeleitung und den Wärmestrom auf Grund von Konzentrationsgradienten als Diffusionsthermoeffekt. Der Wärmestrom infolge Schwerkraft soll als Sedimentationsthermoeffekt bezeichnet werden.

Für die Rechnung wird lokales mechanisches Gleichgewicht vorausgesetzt

$$\rho g = \text{grad } p \quad (7)$$

mit der Dichte ρ , der Erdbeschleunigung g und dem Druck p .

4.2 Dissipationsfunktion und phänomenologische Gleichungen

Das Herleitungsschema erfordert die Kenntnis der unabhängigen Ströme und Kräfte. Diese ergeben sich aus der Dissipationsfunktion. Sie hat für das vorliegende System die Form ([1] S. 273)

$$\psi = J_Q X_Q + \sum_{k=2}^N {}_1J_k X_k. \quad (8)$$

Darin ist J_Q der Wärmestrom [1, S. 256], X_Q ist eine generalisierte Kraft, definiert durch

$$X_Q = - \frac{\text{grad } T}{T} \quad (9)$$

${}_1J_k$ ist die Stoffstromdichte im Hittorfschen Bezugssystem. Sie ist definiert durch

$${}_1J_k = c_k(v_k - v_1). \quad (10)$$

Es bedeuten c_k die molare Volumkonzentration des Stoffes k , v_k die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen der Partikelsorte k und v_1 die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen der Partikelsorte 1.

Die Grössen X_k sind generalisierte Kräfte, definiert durch [1, S. 271]

$$\begin{aligned} X_k &= (M_k - V_k \rho) g - \sum_{l=2}^N \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial c_l} \right)_{T, P} \text{grad } c_l = \\ &= A_k g - \sum_{l=2}^N \mu_{kl} \text{grad } c_l. \end{aligned} \quad (11)$$

Hierin bedeuten M_k die Molmasse der Komponente k , V_k das partielle Molvolum der Komponente k , μ_k das chemische Potential der Komponente k and c_1 die molare Volumkonzentration der Komponente 1. In Gleichung (8) sind alle Ströme und Kräfte unabhängig und verschwinden im Gleichgewicht. In Gleichgewichtsnähe gelten somit lineare Beziehungen zwischen den generalisierten Strömen und Kräften, die sogenannten phänomenologischen Gleichungen

$$\begin{aligned} J_Q &= - \alpha_{QQ} \frac{\text{grad } T}{T} \\ &+ \sum_{k=2}^N \alpha_{Qk} [A_k g - \sum_{l=2}^N \mu_{kl} \text{grad } c_l] \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} {}_1J_i &= - \alpha_{iQ} \frac{\text{grad } T}{T} \\ &+ \sum_{k=2}^N \alpha_{ik} [A_k g - \sum_{l=2}^N \mu_{kl} \text{grad } c_l] \\ &(i = 2, 3, \dots, N) \end{aligned} \quad (13)$$

Aufgrund der Reziprozitätsgesetze Gleichung (3) bestehen zwischen den phänomenologischen Koeffizienten α_{QQ} , α_{Qk} , α_{iQ} und α_{ik} die Relationen

$$\alpha_{iQ} = \alpha_{Qi} \quad (14)$$

$$\alpha_{ik} = \alpha_{ki} \quad (15)$$

4.3 Die empirischen Ansätze

Dem Schema gemäss müssen die im vorigen Paragraphen aufgestellten phänomenologischen Gleichungen mit empirischen Ansätzen verglichen werden. Hierzu werden die empirischen Kräfte in Gleichung (12) und (13) nacheinander gleich null gesetzt.

In Gleichung (12) bedeutet der Strom

$$J_Q = - \alpha_{QQ} \frac{\text{grad } T}{T} \quad (\text{grad } c_l = g = 0) \quad (16)$$

die reine Wärmeleitung. Sie wird durch den empirischen Ansatz

$$J_Q = - \lambda_0 \text{grad } T. \quad (17)$$

beschrieben.

Der Strom

$$\begin{aligned} J_Q &= \sum_{k=2}^N \alpha_{Qk} A_k g \\ &(\text{grad } c_l = \text{grad } T = 0) \end{aligned} \quad (18)$$

wurde oben als Sedimentationsthermoeffekt bezeichnet. Hierfür soll der empirische Ansatz

$$J_Q = \xi g \quad (19)$$

gelten, worin ξ der Sedimentationsthermo-koeffizient ist.

Der Strom

$$\begin{aligned} J_Q &= - \sum_{k=2}^N \alpha_{Qk} \sum_{l=2}^N \mu_{kl} \text{grad } c_l \\ &(\text{grad } T = g = 0). \end{aligned} \quad (20)$$

ist der Diffusionsthermostrom. Man kann hierfür die empirische Beziehung

$$J_Q = - \sum_{i=2}^N \beta_i \text{grad } c_i \quad (21)$$

ansetzen, in welcher die Grössen β_i die Diffusionsthermoeffizienten sind.

In Gleichung (13) bedeuten die Ströme

$${}_1J_i = - \alpha_{iQ} \frac{\text{grad } T}{T} \quad (g = \text{grad } c_i = 0) \quad (i = 2, 3, \dots, N) \quad (22)$$

die Thermodiffusion. Es ist üblich, für sie in einem auf die Schwerpunktschwindigkeit bezogenen System den empirischen Ansatz

$${}_wJ_i = - \frac{D_i^T \text{grad } T}{M_i T} \quad (23)$$

einzuführen. Diese Definition der Thermodiffusionskoeffizienten D_i^T stimmt mit derjenigen der kinetischen Gastheorie überein.

In dem hier verwendeten Hittorfschen Bezugssystem erhält man

$${}_1J_i = - \sum_{k=2}^N D_k^T \tau_{ik} \frac{\text{grad } T}{T} \quad (24)$$

mit

$$\tau_{ik} = \frac{c_i}{c_i M_i} + \frac{c_i}{c_1 M_1} \quad \text{für } i = k \quad (25)$$

$$\tau_{ik} = \frac{c_i}{c_1 M_1} \quad \text{für } i \neq k.$$

Der Strom

$${}_1J_i = \sum_{k=2}^N \alpha_{ik} A_k g \quad (\text{grad } c_i = \text{grad } T = 0) \quad (i = 2, 3, \dots, N) \quad (26)$$

beschreibt die Sedimentation. Im Fickschen Bezugssystem mit der mittleren Volumgeschwindigkeit als Bezugsgeschwindigkeit gilt für sie der empirische Ansatz.

$${}_wJ_i = c_i s_i g. \quad (27)$$

s_i ist der Sedimentationskoeffizient der Komponente i . Im Hittorfschen Bezugssystem wird hieraus ([1] S.462)

$${}_1J_i = \sum_{k=2}^N \varepsilon_{ik} c_k s_k g \quad (i = 2, 3, \dots, N) \quad (28)$$

mit

$$\varepsilon_{ik} = \delta_{ik} + \frac{c_i V_k}{c_1 V_1} \quad (i, k = 2, 3, \dots, N) \quad (29)$$

und

$$\begin{aligned} \delta_{ik} &= 1 & \text{für } i = k \\ \delta_{ik} &= 0 & \text{für } i \neq k. \end{aligned} \quad (30)$$

Der Strom

$${}_1J_i = - \sum_{k=2}^N \alpha_{ik} \sum_{l=2}^N \mu_{kl} \text{grad } c_l \quad (\text{grad } T = g = 0) \quad (i = 2, 3, \dots, N) \quad (31)$$

beschreibt die Diffusion der Komponente i im Hittorfschen Bezugssystem. Im Fickschen Bezugssystem gilt hierfür als empirischer Ansatz das generalisierte Ficksche Gesetz

$${}_wJ_i = - \sum_{k=2}^N D_{ik} \text{grad } c_k \quad (i = 2, 3, \dots, N) \quad (32)$$

mit den Diffusionskoeffizienten D_{ik} . Im Hittorfschen Bezugssystem geht diese Gleichung über in

$${}_1J_i = - \sum_{k=2}^N \sum_{l=2}^N \varepsilon_{ik} D_{kl} \text{grad } c_l \quad (i = 2, 3, \dots, N) \quad (33)$$

4.4 Zusammenhänge zwischen den phänomenologischen und empirischen Transportkoeffizienten

Vergleicht man die phänomenologischen Ansätze mit den empirischen, so kommt man zu Beziehungen zwischen den phänomenologischen und empirischen Transportkoeffizienten. Aus Gleichungen (18) und (19) ergibt sich zwischen dem Sedimentationskoeffizienten ξ und den phänomenologischen Koeffizienten α_{Qk} der Zusammenhang

$$\xi = \sum_{k=2}^N \alpha_{Qk} A_k. \quad (34)$$

Aus den Gleichungen (20) und (21) folgt

$$\beta_l = \sum_{k=2}^N \alpha_{Qk} \mu_{kl} \quad (l = 2, 3, \dots, N). \quad (35)$$

Dies ist ein Zusammenhang zwischen den Diffusionsthermoeffizienten β_l und den phänomenologischen Koeffizienten α_{Qk} .

Aus den Gleichungen (22) und (23) ergibt sich zwischen den Thermoeffizienten D_k^T und den phänomenologischen Koeffizienten der Zusammenhang

$$\alpha_{iQ} = \sum_{k=2}^N D_k^T \tau_{ik}. \quad (36)$$

Weiterhin folgt aus den Gleichungen (26) und (28) eine Beziehung zwischen den Sedimentationskoeffizienten s_k und den phänomenologischen Koeffizienten

$$\sum_{k=2}^N \alpha_{ik} A_k = \sum_{k=2}^N \varepsilon_{ik} c_k s_k \quad (i = 2, 3, \dots, N) \quad (37)$$

Schliesslich erhält man einen Zusammenhang zwischen den Diffusionskoeffizienten und den phänomenologischen Koeffizienten durch Vergleich von Gleichungen (31) und (33)

$$\sum_{k=2}^N \alpha_{ik} \mu_{kl} = \sum_{k=2}^N \varepsilon_{ik} D_{kl} \quad (i, l = 2, 3, \dots, N). \quad (38)$$

4.5 Zusammenhänge zwischen den empirischen Transportkoeffizienten

Mit den im vorigen Abschnitt abgeleiteten Beziehungen findet man durch Elimination der phänomenologischen Koeffizienten die gesuchten Relationen zwischen den empirischen Transportkoeffizienten. Nach Gleichung (35) erhält man für die phänomenologischen Koeffizienten

$$\alpha_{Qk} = \frac{\begin{vmatrix} \mu_{22} \cdots \mu_{k-1,2} \beta_2 \mu_{k+1,2} \cdots \mu_{N2} \\ \mu_{23} \cdots \mu_{k-1,3} \beta_3 \mu_{k+1,3} \cdots \mu_{N3} \\ \vdots \\ \mu_{2N} \mu_{3N} \cdots \mu_{k-1,N} \beta_N \mu_{k+1,N} \cdots \mu_{NN} \\ \mu_{22} \mu_{32} \cdots \mu_{N2} \\ \mu_{23} \mu_{33} \cdots \mu_{N3} \\ \vdots \\ \mu_{2N} \mu_{3N} \cdots \mu_{NN} \end{vmatrix}}{E} = \frac{E_k}{E} \quad (39)$$

Damit folgt aus Gleichung (34)

$$\xi = \sum_{k=2}^N \frac{E_k}{E} A_k \quad (40)$$

der allgemeine Zusammenhang zwischen dem Sedimentationsthermoeffizienten ξ und den Diffusionsthermoeffizienten β_l . Aus den Gleichungen (35) und (36) ergibt sich mit Hilfe der Onsager-Relationen (14) die allgemeine Beziehung zwischen den Thermoeffizienten und den Diffusionsthermoeffizienten

$$\beta_l = \sum_{i=2}^N \sum_{k=2}^N D_k^T \tau_{ik} \mu_{il} \quad (l = 2, 3, \dots, N). \quad (41)$$

Um einen Zusammenhang zwischen den Diffusionskoeffizienten zu ermitteln, geht man von Gleichung (38) aus, in der Form

$$\sum_{k=2}^N \alpha_{ik} \mu_{km} = \sum_{k=2}^N \varepsilon_{ik} D_{km} \quad (i, m = 2, 3, \dots, N). \quad (42)$$

Multipliziert man Gleichung (38) mit μ_{im} und Gleichung (42) mit μ_{il} und summiert beide über die Komponenten i , so erhält man nach Vertauschen der Indices und Anwendung des Onsagerschen Reziprozitätssatzes (15) einen auch von Haase ([1] S.311) mitgeteilten Zusammenhang zwischen den Diffusionskoeffizienten

des vorliegenden N-Komponentensystems

$$\sum_{i=2}^N \sum_{k=2}^N \varepsilon_{ik} D_{kl} \mu_{im} = \sum_{i=2}^N \sum_{k=2}^N \varepsilon_{ik} D_{km} \mu_{il} \quad (l, m = 2, 3, \dots, N). \quad (43)$$

Zur Herleitung des allgemeinen Zusammenhanges zwischen den Sedimentations- und Diffusionskoeffizienten des Systems ist es zweckmäßig, die folgenden Determinanten zu definieren.

$$B = \begin{vmatrix} \mu_{22} \mu_{23} \dots \mu_{2N} \\ \mu_{32} \mu_{33} \dots \mu_{3N} \\ \vdots \\ \mu_{N2} \mu_{N3} \dots \mu_{NN} \end{vmatrix} \quad (44)$$

$$B_m = \begin{vmatrix} \mu_{22} \dots \mu_{2,m-1} A_2 \mu_{2,m+1} \dots \mu_{2N} \\ \mu_{32} \dots \mu_{3,m-1} A_3 \mu_{3,m+1} \dots \mu_{3N} \\ \vdots \\ \mu_{N2} \dots \mu_{N,m-1} A_N \mu_{N,m+1} \dots \mu_{NN} \end{vmatrix} \quad (m = 2, 3, \dots, N). \quad (45)$$

Multipliziert man Gleichung (37) mit μ_{il} und B und summiert über alle Werte i , so erhält man

$$\sum_{i=2}^N \sum_{k=2}^N \alpha_{ik} A_k \mu_{il} B = \sum_{i=2}^N \sum_{k=2}^N \varepsilon_{ik} c_k s_k \mu_{il} B \quad (l = 2, 3, \dots, N). \quad (46)$$

Multipliziert man Gleichung (38) mit μ_{im} und B_m und summiert über alle Werte l und m , so ergibt sich

$$\begin{aligned} & \sum_{i=2}^N \sum_{k=2}^N \sum_{m=2}^N \alpha_{ik} \mu_{kl} \mu_{im} B_m \\ &= \sum_{i=2}^N \sum_{k=2}^N \sum_{m=2}^N \varepsilon_{ik} D_{kl} \mu_{im} B_m \quad (l = 2, 3, \dots, N). \end{aligned} \quad (47)$$

Vergleicht man die Gleichungen (46) und (47) und beachtet hierbei die Definitionen (44) und (45) sowie die Onsager-Relationen, so findet man

nach einigen elementaren, aber langwierigen Rechnungen, dass die linken Seiten von Gleichungen (46) und (47) übereinstimmen. Daraus folgt

$$\sum_{i=2}^N \sum_{k=2}^N \varepsilon_{ik} c_k s_k \mu_{il} B = \sum_{i=2}^N \sum_{k=2}^N \sum_{m=2}^N \varepsilon_{ik} D_{kl} \mu_{im} B_m \quad (l = 2, 3, \dots, N). \quad (48)$$

Schreibt man Gleichung (48) für verschiedene Werte von l an, so erhält man ein System von $(N - 1)$ linearen Gleichungen, die nach den Sedimentationskoeffizienten s_i aufgelöst werden können. Es ergibt sich

$$s_i = \frac{1}{c_i B} \sum_{k=2}^N B_k D_{ik} \quad (i = 2, 3, \dots, N). \quad (49)$$

Dies sind die allgemeinen und expliziten Zusammenhänge zwischen den Sedimentationskoeffizienten und Diffusionskoeffizienten des Systems. Gleichung (49) hat u.a. Haase ([1] S.340) mitgeteilt. Sie ist dort jedoch aus der Bedingung des Sedimentationsgleichgewichtes, also ohne die Methoden der irreversiblen Thermodynamik, hergeleitet worden.

4.6 Anwendung der allgemeinen Gleichungen auf ideale Gasgemische

Die vorigen Gleichungen vereinfachen sich beträchtlich, wenn man sie auf ideale Gasgemische anwendet. Hierfür gilt

$$V_i = \frac{RT}{p} = V_k = V \quad (50)$$

sowie

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_k} \right)_{T,p} &= \mu_{ik} = 0 \quad \text{für } i \neq k \\ \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_k} \right)_{T,p} &= \mu_{ik} = \frac{RT}{c_i} \quad \text{für } i = k. \end{aligned} \quad (51)$$

Damit ergeben sich aus Gleichung (49) zwischen den Sedimentations- und Diffusionskoeffizienten die Zusammenhänge

$$s_i = \frac{1}{c_i RT} \sum_{k=2}^N D_{ik}(M_k - V_k \sum_{j=1}^N M_j c_j) c_k \quad (i = 2, 3, \dots, N). \quad (52)$$

Für ein binäres System wird

$$s_2 = \frac{D_{22}}{RT} \cdot x_1 (M_2 - M_1) \quad (53)$$

wobei D_{22} der binäre Diffusionskoeffizient des Systems ist. Aus Gleichung (41) ergibt sich als Zusammenhang zwischen den Diffusionsthermoeffizienten und den Thermodiffusionskoeffizienten

$$\beta_i = \frac{(RT)^2}{p} \sum_{k=2}^N D_k^T \tau_{ik} \frac{1}{x_i} \quad (54)$$

und für ein binäres System

$$\beta_2 = \frac{(RT)^2}{p} \cdot \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{M_1 M_2 x_1 x_2} D_2^T \quad (55)$$

Schliesslich leitet man aus Gleichungen (40) und (41) die Beziehung

$$\xi = \sum_{k=2}^N (M_k - \sum_{i=1}^N M_i x_i) \left[\sum_{j=2}^N D_j^T \tau_{kj} \right] \quad (56)$$

zwischen den Sedimentationsthermoeffizienten und den Thermodiffusionskoeffizienten her.

Hieraus wird für ein binäres System

$$\xi = \frac{D_2^T}{M_1 M_2} (M_2 - M_1) (M_1 x_1 + M_2 x_2). \quad (57)$$

Die vorstehenden Gleichungen sind implizit in den Gleichungen für den Massen- und Energiestrom der kinetischen Gastheorie enthalten [3]. Sie sollen nun für das binäre Gemisch NO-N₂ und anschliessend für Luft bei Gleichgewichtsdissoziation ausgewertet werden. Hierzu wird Luft als Fünfkomponentensystem mit den Komponenten N, O, N₂, O₂ und NO betrachtet.

Der binäre Diffusionskoeffizient D_{22} des Gemisches NO-N₂ wurde nach der Formel der kinetischen Gastheorie ([3] S. 539) berechnet. Aus Gleichung (53) ergeben sich dann die Bilder 1 und 2 für die Temperatur- und Druckabhängigkeit des Sedimentationskoeffizienten

s_{NO} . Die errechneten Werte von s_i sind so klein (10^{-10} sek), dass man diesen Effekt in den meisten Fällen vernachlässigen kann. Mit der aus Gleichung (53) folgenden Beziehung $s_{NO} x_{NO} \times s_{N_2} x_{N_2} = 0$ entnimmt man aus dem Vorzeichen von s_{NO} die bekannte Tatsache, dass sich der Stoffstrom der schwereren Komponente in Richtung des Schwerfeldes bewegt.

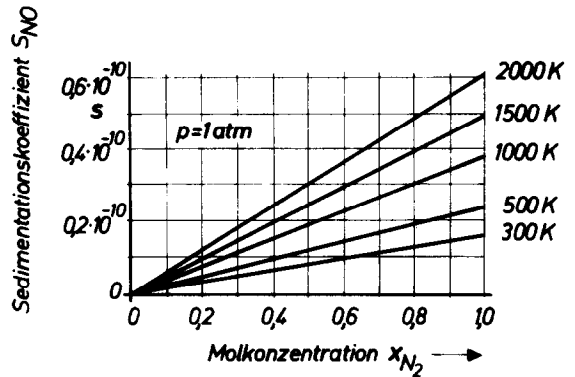


BILD. 1. Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Sedimentationskoeffizienten s_{NO} .

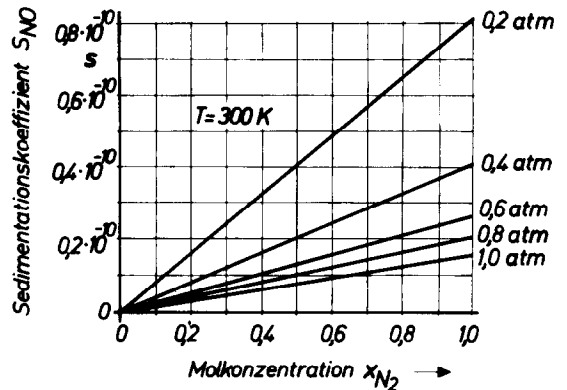


BILD. 2. Druck- und Konzentrationsabhängigkeit des Sedimentationskoeffizienten s_{NO} .

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionsthermoeffizienten ist aus Bild 3 ersichtlich. Man erkennt, dass der Wärmestrom infolge Konzentrationsgradient etwa bei der Molkonzentration $x_{NO} = 0,2$ maximal wird. Bei $x_{NO} = 0,7$ verschwindet er und kehrt bei weiterer Erhöhung der Konzentration x_{NO} sein Vorzeichen um. Negative Werte von β_{NO} haben einen

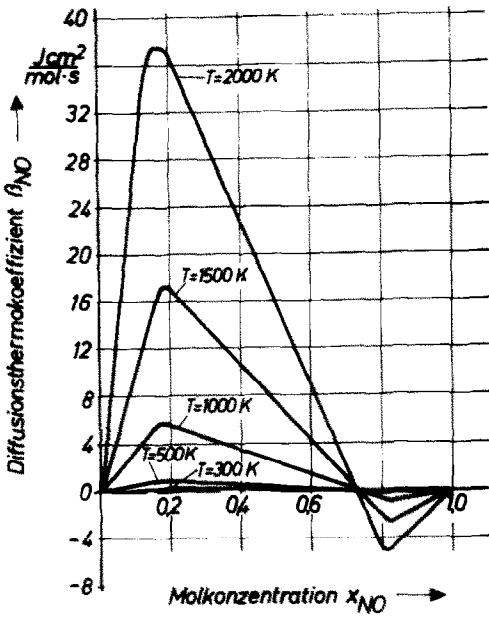


BILD. 3. Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionsthermoeffizienten β_{NO} .

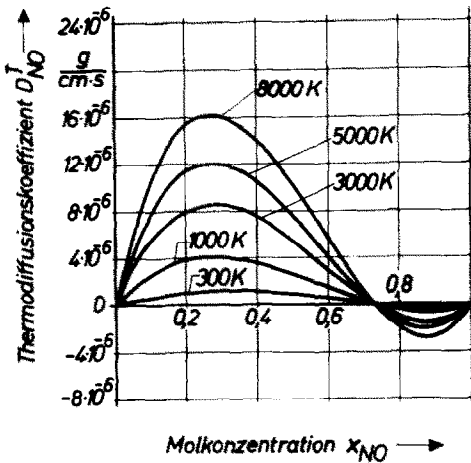


BILD. 4. Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Thermodiffusionskoeffizienten D_{NO}^T .

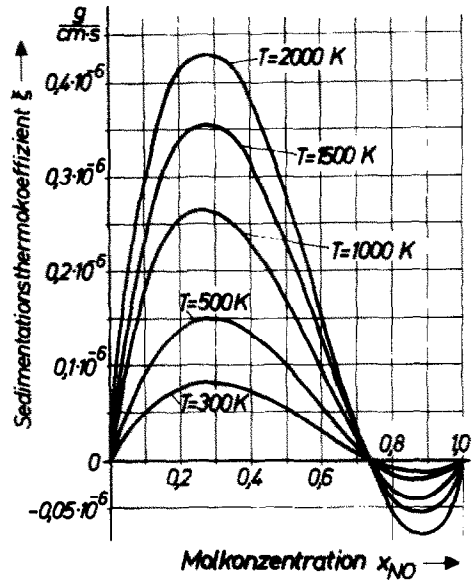


BILD. 5. Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Sedimentationsthermoeffizienten ξ .

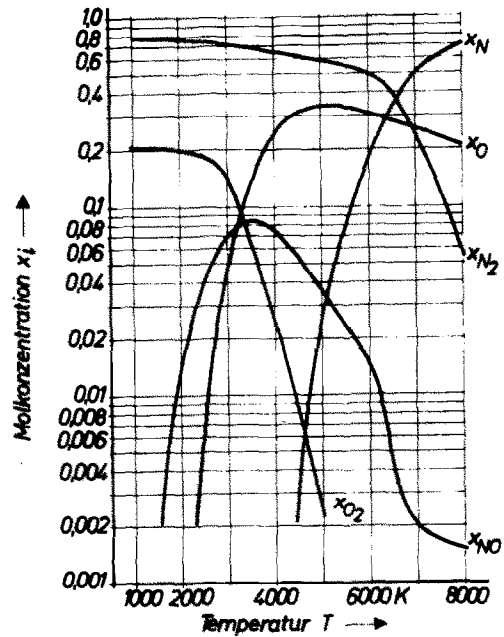


BILD. 6. Molkonzentration der 5 Komponenten dissoziierter Luft im Gleichgewichtszustand als Funktion der Temperatur.

Wärmestrom in Richtung des Konzentrationsgradienten zur Folge. Die Thermodiffusionskoeffizienten zur Auswertung der Gleichungen dieser Arbeit wurden mit den Formeln der kinetischen Gastheorie unter Zugrundelegung eines Lennard-Jones-Potentials berechnet* [5]. Die Temperaturabhängigkeit von D_{NO}^T ist in Bild 4 angegeben. Sie lässt sich in analoger Weise zu der des Diffusionsthermoeffizienten interpretieren.

Die Temperaturabhängigkeit des Sedimentationsthermoeffizienten für das binäre Gemisch NO-N₂ schliesslich ist aus Bild 5 ersichtlich. Hier ist die Ähnlichkeit des Verlaufs mit dem der Thermodiffusionskoeffizienten besonders deutlich. Dies wird klar, wenn man beachtet, dass bei einem binären Gemisch mit kleiner Differenz der Molmassen der Einfluss der Konzentration stark zurückgeht und der Sedimentationsthermoeffekt fast ausschliesslich in seinem Verlauf durch den Thermodiffusionskoeffizienten bestimmt ist.

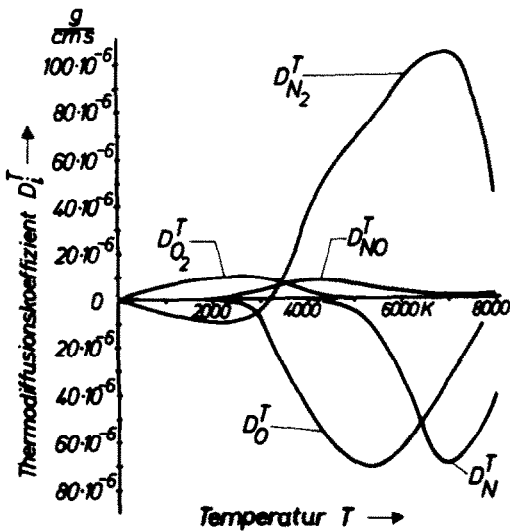


BILD 7. Thermodiffusionskoeffizienten D_i^T dissoziierter Luft im Gleichgewichtszustand als Funktion der Temperatur.

* Für die in die Rechnung eingehenden binären Diffusionskoeffizienten wurden Mittelwerte eingesetzt [6]. Im Rahmen eines Anwendungsbeispiels wurde diese Reckenerleichterung, trotz des damit verbundenen Verlustes an Genauigkeit, als zulässig angesehen.

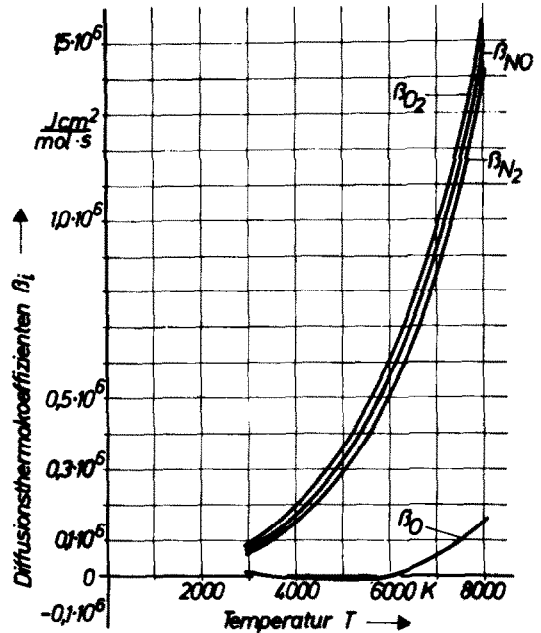


BILD 8. Temperaturabhängigkeit der Diffusionsthermoeffizienten β_i dissoziierter Luft im Gleichgewichtszustand.

Für das ideale 5-Komponentengemisch dissoziierter Luft im Gleichgewichtszustand sollen ebenfalls die Verläufe von β_i und ξ mit der Temperatur angegeben werden. Die Molbrüche der fünf Komponenten im Gleichgewichtszustand als Funktion der Temperatur bei $p = 1$ atm sind in Bild 6 dargestellt [4]. Die entsprechenden Thermodiffusionskoeffizienten sind aus Bild 7 ersichtlich.

Bild 8 zeigt die Temperaturabhängigkeit der 4 unabhängigen Diffusionsthermoeffizienten β_{O_2} , β_{NO} , β_N und β_O . Bild 9 jene des Sedimentationsthermoeffizienten ξ .

5. ABSCHLIESSENDE BEMERKUNGEN

Es wurde ein allgemeines Schema zur Herleitung von Zusammenhängen zwischen empirischen Transportkoeffizienten nach den Methoden der Thermodynamik irreversibler Prozesse angegeben. Die Grenzen dieser Theorie zur Herleitung solcher Beziehungen wurden diskutiert. Mit Hilfe der Thermodynamik irreversibler Prozesse kann man nur solche empirischen

Transportkoeffizienten miteinander vernüpfen, die zu Überlagerungseffekten von gleicher oder geradzahlig voneinander verschiedenen Tensorstufen gehören oder die Grundeffekten des gleichen Stromes zugeordnet sind. Für die Zahl der existierenden Zusammenhänge wurde eine einfache Formel abgeleitet. Dieses allgemeine Schema wurde auf ein polynäres System angewandt, in dem eine äussere Kraft, Temperatur- und Konzentrationsgradienten auftraten. Die

dabei abgeleiteten Beziehungen zwischen empirischen Transportkoeffizienten wurden für ideale Gemische vereinfacht und für das binäre Gemisch NO-N₂ sowie die aus 5 Komponenten bestehende Luft im Dissoziationsgleichgewichtszustand ausgewertet. Die Temperaturabhängigkeiten der Transportkoeffizienten wurden in Diagrammen angegeben und diskutiert.

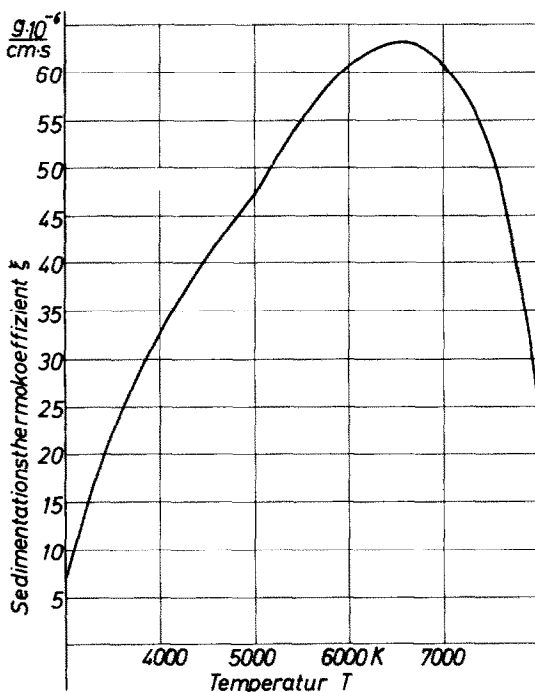


BILD 9. Temperaturabhängigkeit des Sedimentationsthermo-koeffizienten ξ dissoziierter Luft im Gleichgewichtszustand.

LITERATUR

1. R. HAASE, *Thermodynamik der irreversiblen Prozesse*. Dr. Dietrich Steinkopff-Verlag, Darmstadt (1963).
2. S. R. DE GROOT und P. MAZUR, *Non-equilibrium Thermodynamics*, North Holland, Amsterdam (1962).
3. J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS and R. B. BIRD, *Molecular Theory of Gases and Liquids*. John Wiley, New York (1964).
4. F. BURHOM und R. WIENECKE, Plasmazusammensetzung,

- Plasmadichte, Enthalpie und spezifische Wärme von N₂, NO und Luft bei 1, 3, 10 und 30 atm im Temperaturbereich zwischen 1000 und 30000 K, *Z. Phys. Chem.* **215**, 516, 269 (1960).
5. E. OBERMEIER, Institut II für Thermodynamik an der Techn. Universität Berlin, persönliche Mitteilung.
 6. A. SCHABER, D. STRAUB und H. SPREUER, Über die polymären Diffusionskoeffizienten dissoziierter Luft, *Wärme- und Stoffübertragung* **1**, 147-152 (1968).

INTERRELATIONS BETWEEN TRANSPORT COEFFICIENTS—A SYSTEMATIC DEDUCTION ACCORDING TO THE THEORY OF THERMODYNAMICS OF IRREVERSIBLE PROCESSES

Abstract—A systematic deduction of interrelations between transport coefficients is given according to the macroscopic theory of irreversible thermodynamics. The limitations of the theory are discussed and a simple formula for the number of such correlations is derived. The application of the general scheme is demonstrated in a polynary system with an external force as well as gradients of temperature and concentration.

RELATION ENTRE LES COEFFICIENTS DE TRANSPORT—UNE DÉDUCTION SYSTÉMATIQUE SELON LA THÉORIE DE LA THERMODYNAMIQUE DES PROCESSUS IRRÉVERSIBLES

Résumé—On établit des relations entre les coefficients de transport à partir de la théorie macroscopique de la thermodynamique irréversible. Les limitations de la théorie sont discutées et on en déduit une formule simple pour le nombre de telles corrélations. L'application du schéma général est faite au cas d'un système "polynaire" avec aussi bien une force externe que des gradients de température et de concentration.

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ КОЭФФИЦИЕНТАМИ ПЕРЕНОСА.
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЙ ВЫВОД СОГЛАСНО ТЕОРИИ
ТЕРМОДИНАМИКИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ.

Аннотация—На основании макроскопической теории термодинамики необратимых процессов даётся последовательный вывод взаимосвязи между коэффициентами переноса. Обсуждаются ограничения теории и выводится простая формула для ряда таких соотношений. Применение общей схемы иллюстрируется на примере многокомпонентной системы с внешней силой, а также с градиентом температуры и концентрации.