

# Zur Theorie des Lorentzschen Gasmischs

VON LUDWIG WALDMANN

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. 5 a, 322—327 [1950]; eingegangen am 17. April 1950)

Beim Lorentzschen Gasmisch mit beliebiger molekularer Wechselwirkung bestehen zwischen dem Diffusionskoeffizienten  $D_{12}$ , dem Thermodiffusionsfaktor  $\alpha$ , dem Wärmeleitkoeffizienten des Gemisches  $\lambda$  und demjenigen der reinen schweren Komponente  $\lambda_2$  die Beziehungen

$$\alpha = (\partial \ln D_{12} / \partial \ln T)_p - 2; \quad \lambda = n_1 D_{12} k (5/2 + d(\alpha T)/dT) + \lambda_2.$$

( $T$  = Temperatur,  $p$  = Druck,  $n_1$  = Teilchendichte der leichten Komponente,  $k$  = Boltzmann-Konstante.) Zur Aufstellung der zweiten Beziehung ist es nötig, auch die Geschwindigkeitsverteilung der schweren Atome näherungsweise zu kennen. Es wird gezeigt, daß sie die gleiche ist wie bei Abwesenheit der leichten Komponente.

Als Lorentzsches Gasmisch bezeichnet man eine Mischung von vielen schweren und wenigen leichten Atomen. Die Koeffizienten der Diffusion, der Thermodiffusion und des Beitrags der leichten Atome zur Wärmeleitung lassen sich in diesem Fall in einfacher Weise allgemein berechnen und darstellen durch Integralausdrücke, in welche die Wechselwirkung zweier verschiedenartiger Atome eingeht<sup>1,2,3</sup>. Zwischen diesen Ausdrücken bestehen, bei beliebiger Wechselwirkung, allgemeine Beziehungen, welche es erlauben, die drei Koeffizienten auf einen einzigen zurückzuführen. Diese Beziehungen sollen, andeutungsweise im Zusammenhang, hergeleitet werden.

Bei der Behandlung von Diffusion und Thermodiffusion (§ 1) kann man die schweren Atome als ruhend oder sämtlich gleich schnell bewegt voraussetzen, für die Diskussion der Wärmeleitung (§ 2) muß die thermische Bewegung der schweren Teilchen näherungsweise in Betracht gezogen werden. Die Überlegungen des § 2 präzisieren gleichzeitig diejenigen des § 1.

## § 1. Diffusion und Thermodiffusion

### 1. Die Verteilungsfunktion

Für die Teilchendichten (Atome/cm<sup>3</sup>) und die Atommassen gelte

$$n_1 \ll n_2; \quad m_1 \ll m_2. \quad (1.1)$$

Die Geschwindigkeit der Atome 1 im Schwerpunktsystem des Gases, welches praktisch zugleich das Ruh-

system der Atome 2 ist, werde mit  $\mathfrak{C}_1$  bezeichnet.  $\mathfrak{C}_{1v}$  sei die Geschwindigkeit, welche ein Atom 1 vor einem (elastischen) Zusammenstoß mit einem Atom 2 haben muß, damit seine Geschwindigkeit nach dem Stoß  $\mathfrak{C}_1$  beträgt.  $b$  sei der Stoßparameter,  $\varphi$  das Azimut der Stößebene (Winkel gegen irgendeine Ebene durch  $\mathfrak{C}_1$ ),  $\mathfrak{s}$  ein Einheitsvektor senkrecht zu  $\mathfrak{C}_1$  in der Stoß-

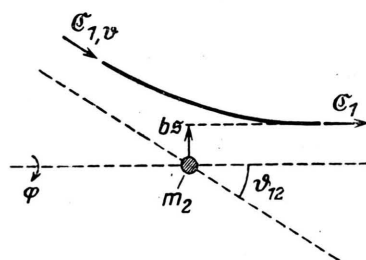


Abb. 1. Charakterisierung der molekularen Stöße.

ebene,  $\vartheta_{12} = \vartheta_{12}(b, C_1)$  der Ablenkswinkel (Abb. 1). Im stationären Zustand gilt dann für die Verteilungsfunktion  $f_1$  der Molekülgeschwindigkeiten  $\mathfrak{C}_1$  nach Boltzmann-Lorentz

$$\mathfrak{C}_1 \text{ grad } f_1 = n_2 \int_0^\infty \int_0^{2\pi} (f_{1v} - f_1) C_1 b db d\varphi, \quad (1.2)$$

wobei, vgl. Abb. 1,

$$C_{1v} = C_1, \quad (1.3)$$

$$\mathfrak{C}_{1v} = \mathfrak{C}_1 \cos \vartheta_{12} - \mathfrak{s} C_1 \sin \vartheta_{12}. \quad (1.4)$$

Für thermisches Gleichgewicht gilt, im Einklang mit

<sup>1</sup> H. A. Lorentz, Proc., Kon. Acad. Wetensch. Amsterdam 7, 684 [1905].

<sup>2</sup> D. Enskog, Ann. Physik (4) 38, 731 [1912].

<sup>3</sup> Vgl. S. Chapman u. T. G. Cowling, Mathematical theory of non-uniform gases, Cambridge 1939, Kap. 10, 5.



(1.2),  $f_1 = f_1^{(0)}$ , wo

$$f_1^{(0)} = n_1 (m_1/2\pi kT)^{3/2} e^{-\varepsilon_1/kT} \quad (1.5)$$

und  $\varepsilon_1 = m_1 C_1^2/2$ .

Für Nichtgleichgewicht setzt man

$$f_1 = f_1^{(0)}(1 + \Phi_1) \quad (1.6)$$

und erhält, mit  $f_1 = f_1^{(0)}$  als Näherung für die linke Seite von (1.2),

$$\mathfrak{E}_1 \text{ grad } f_1^{(0)} = n_2 \int f_1^{(0)} (\Phi_{1v} - \Phi_1) d\sigma_1, \quad (1.7)$$

wobei  $d\sigma_1 = C_1 b db d\varphi$ .

Also muß  $\Phi_1$  proportional zu  $\mathfrak{E}_1 \text{ grad } f_1^{(0)}$  sein; der Proportionalitätsfaktor, den wir  $-l_{12}/C_1$  nennen, kann, da außer  $\text{grad } f_1^{(0)}$  keine Richtung ausgezeichnet ist, nur noch von  $C_1$  abhängen:

$$f_1^{(0)} \Phi_1 = -l_{12} \frac{\mathfrak{E}_1}{C_1} \text{ grad } f_1^{(0)}. \quad (1.8)$$

$l_{12} = l_{12}(C_1)$  ist noch zu bestimmen. Dazu setzen wir (1.8) in (1.7) ein. Wegen (1.4) wird

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}_1 \text{ grad } f_1^{(0)} \\ = -n_2 \int \frac{l_{12}}{C_1} (\mathfrak{E}_1 \cos \vartheta_{12} - \mathfrak{E} C_1 \sin \vartheta_{12} - \mathfrak{E}_1) \text{ grad } f_1^{(0)} d\sigma_1. \end{aligned}$$

Da  $\int_0^{2\pi} \vartheta d\varphi = 0$ , findet man also für  $l_{12}$ , die „freie Weglänge zur Geschwindigkeit  $C_1$ “

$$\frac{1}{l_{12}} = 2\pi n_2 \int_0^\infty (1 - \cos \vartheta_{12}) b db. \quad (1.9)$$

Dieses Integral kann bei bekannter Wechselwirkung, d. h. bekanntem  $\vartheta_{12}(b, C_1)$  ausgewertet werden. Damit ist gemäß (1.6) u. (1.8) die Verteilungsfunktion im Prinzip bekannt. Für starre Kugeln mit den Radien  $r_{1,2}$  hat man  $b = (r_1 + r_2) \cos \vartheta_{12}/2$ , daher  $1/l_{12} = n_2 \pi (r_1 + r_2)^2$ .

## 2. Der Diffusionsstrom

Der Teilchendiffusionsstrom beträgt

$$j_1 \approx n_1 \bar{\mathfrak{C}}_1 = \int \mathfrak{E}_1 f_1 d\mathfrak{E}_1, \quad (1.10)$$

wobei  $d\mathfrak{E}_1 = dC_{1x} dC_{1y} dC_{1z}$ .

Streng genommen ist

$$j_1 = n_1 (\bar{\mathfrak{C}}_1 - \mathfrak{v}^{(T)}), \text{ wobei } \mathfrak{C}_1 = \mathfrak{E}_1 + \mathfrak{v}^{(S)}.$$

Dabei ist  $\mathfrak{v}^{(S)}$  die Schwerpunkts-,  $\mathfrak{v}^{(T)}$  die mittlere Teilchengeschwindigkeit des Gasgemischs,  $\mathfrak{C}_1$  die Molekül-

geschwindigkeit, alle im Beobachtersystem. Es ist also

$$\mathfrak{v}^{(T)} = (n_1 \bar{\mathfrak{C}}_1 + n_2 \bar{\mathfrak{C}}_2) / n = \gamma_1 \bar{\mathfrak{E}}_1 + \gamma_2 \bar{\mathfrak{E}}_2 + \mathfrak{v}^{(S)}, \quad (1.11)$$

wobei

$$n = n_1 + n_2; \quad \gamma_{1,2} = n_{1,2}/n. \quad (1.12)$$

Somit wird

$$\begin{aligned} j_1 &= n_1 (\bar{\mathfrak{E}}_1 + \mathfrak{v}^{(S)} - \mathfrak{v}^{(T)}) = n_1 [(1 - \gamma_1) \bar{\mathfrak{E}}_1 - \gamma_2 \bar{\mathfrak{E}}_2] \\ &= n_1 (1 - \gamma_1 + \gamma_1 m_1/m_2) \bar{\mathfrak{E}}_1, \end{aligned}$$

letzteres, weil

$$m_1 n_1 \bar{\mathfrak{E}}_1 + m_2 n_2 \bar{\mathfrak{E}}_2 = 0. \quad (1.13)$$

Wegen (1.1) folgt daraus (1.10).

Eintragen der Verteilungsfunktion (1.6) u. (1.8) in (1.10) ergibt

$$j_1 = - \int \mathfrak{E}_1 l_{12} \left( \frac{\mathfrak{E}_1}{C_1} \text{ grad } f_1^{(0)} \right) d\mathfrak{E}_1.$$

Nun ist, für beliebiges  $\alpha = x, y, z$ ,

$$\begin{aligned} &\int C_{1\alpha} l_{12} \left( \frac{\mathfrak{E}_1}{C_1} \text{ grad } f_1^{(0)} \right) d\mathfrak{E}_1 \\ &= \sum_\beta \int l_{12} \frac{C_{1\alpha} C_{1\beta}}{C_1} \frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial x_\beta} d\mathfrak{E}_1 = \frac{1}{3} \int l_{12} C_1 \frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial x_\alpha} d\mathfrak{E}_1 \\ &= \frac{1}{n_2} \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left( \frac{n_2}{3} \int l_{12} C_1 f_1^{(0)} d\mathfrak{E}_1 \right), \end{aligned} \quad (1.14)$$

weil

$$\begin{aligned} &\int C_\alpha C_\beta F(C) d\mathfrak{C} = \delta_{\alpha\beta} \frac{1}{3} \int C^2 F d\mathfrak{C}, \\ &\text{wo } \delta_{\alpha\beta} = 1 \text{ (0) für } \alpha = (\neq) \beta, \end{aligned}$$

und weil  $l_{12} n_2$  nach (1.9) ortsunabhängig ist. Mit der Abkürzung  $D_{12}$  für den Diffusionskoeffizienten

$$\frac{1}{3 n_1} \int l_{12} C_1 f_1^{(0)} d\mathfrak{E}_1 = \frac{1}{3} \overline{l_{12} C_1} = D_{12} \quad (1.15)$$

erhalten wir somit die besonders prägnante Formel

$$j_1 = - \frac{1}{n_2} \text{ grad } (n_1 n_2 D_{12}). \quad (1.16)$$

Wegen  $n_1 n_2 \approx \gamma_1 n^2$  und mit der Voraussetzung ortsunabhängigen Druckes

$$p = n k T$$

bekommt man aus (1.16)

$$\begin{aligned} j_1 &\approx - \frac{1}{n} \text{ grad } \left[ \gamma_1 \left( \frac{p}{kT} \right)^2 D_{12} \right] \\ &= - n D_{12} \text{ grad } \gamma_1 - n \gamma_1 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{D_{12}}{T^2} \right)_p \text{ grad } T \\ &= - n D_{12} \left[ \text{grad } \gamma_1 + \gamma_1 T \frac{\partial}{\partial T} \left( \ln \frac{D_{12}}{T^2} \right)_p \text{ grad } \ln T \right]. \end{aligned}$$

Der Vergleich mit dem phänomenologischen Ansatz

$$j_1 = -n D_{12} (\text{grad } \gamma_1 + \alpha \gamma_1 \gamma_2 \text{ grad } \ln T) \quad (1.17)$$

zeigt für  $\gamma_2 \approx 1$ , daß der Thermodiffusionsfaktor sich durch den Diffusionskoeffizienten ausdrückt in der Weise

$$\alpha = \left( \frac{\partial \ln D_{12}}{\partial \ln T} \right)_p - 2. \quad (1.18)$$

Diese Formel besitzt eine gewisse Ähnlichkeit mit einer von Wirtz für flüssige Gemische aufgestellten Beziehung<sup>4</sup>. Ein Versuch zur experimentellen Prüfung von (1.18) bei Gasen wird in der nachstehenden Arbeit beschrieben<sup>5</sup>.

Für das spezielle Kraftgesetz  $K \sim r^{-\nu}$ ,  $r$  = Abstand zweier verschiedenartiger, punktförmiger Atome, gilt

$$D_{12} \sim \frac{1}{n} T^s \sim \frac{1}{p} T^{s+1}, \quad (1.19)$$

wo  $s = 1/2 + 2/(\nu - 1)$  und die Proportionalitätsfaktoren von  $p$  und  $T$  unabhängig sind<sup>6</sup>. (1.18) ergibt somit

$$\alpha = s - 1 = (5 - \nu)/2(\nu - 1) \quad (1.20)$$

in Übereinstimmung mit Enskog<sup>2</sup>. (1.20) zeigt, daß es bei Maxwell'schen Molekülen ( $\nu = 5$ ,  $s = 1$ ) keine Thermodiffusion gibt. Falls  $\nu > 5$ , gehen nach (1.17) u. (1.20) die leichten Atome im Temperaturfeld bevorzugt auf die heiße Seite<sup>7</sup>.

## § 2. Wärmeleitung

Wie eingangs erwähnt, hat man bei der Diskussion der Wärmeleitung die thermische Bewegung der schweren Atome, welche zur Wärmeleitung in praktischen Fällen merklich beitragen, zu berücksichtigen. Wir knüpfen zunächst an die strenge Theorie für beliebige Gemische an.

### 1. Allgemeines aus der Theorie beliebiger Gemische

Die Verteilungsfunktionen  $f_i(\mathfrak{C}_i)$  der thermischen Geschwindigkeiten  $\mathfrak{C}_i$  der Atome der Sorte  $i$  mögen wieder durch den Ansatz (1.6) u. (1.5), mit  $i$  statt 1 als Index, dargestellt werden. Es gilt

$$\mathfrak{C}_i = \mathfrak{c}_i - \mathfrak{v}^{(S)}, \quad (2.1)$$

<sup>4</sup> K. Wirtz, Ann. Physik (5) **36**, 295 [1939]. Der dort mit  $D'$  bezeichnete Koeffizient hängt gemäß  $\alpha = D'T/D$  mit unserem Thermodiffusionsfaktor zusammen. Die Wirtzsche Beziehung (4) lautet daher auch  $\alpha = \partial \ln D / \partial \ln T$ .

<sup>5</sup> L. Waldmann, Z. Naturforschg. **5a**, 327 [1950].

wo  $\mathfrak{c}_i$  die Molekulargeschwindigkeit,  $\mathfrak{v}^{(S)}$  die Schwerpunktschwindigkeit des Gases, beide im Beobachtersystem, bedeuten. Eintragen von (1.6) in die Boltzmann-Gleichungen liefert auf bekannte Weise in konsequenter Näherung die linearen Integralgleichungen<sup>8</sup>

$$\begin{aligned} & \left[ \sum_{\alpha} C_{i\alpha} \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_{\alpha}} + \left( 1 - \frac{m_i}{m} \right) \frac{\partial \ln p}{\partial x_{\alpha}} \right) \right. \\ & + \sum_{\alpha} \left( \frac{\varepsilon_i}{kT} - \frac{5}{2} \right) C_{i\alpha} \frac{\partial \ln T}{\partial x_{\alpha}} + \sum_{\alpha, \beta} \frac{m_i}{2kT} \left( C_{i\alpha} C_{i\beta} \right. \\ & \left. \left. - \frac{1}{3} C_i^2 \delta_{\alpha\beta} \right) \left( \frac{\partial v_{\alpha}^{(S)}}{\partial x_{\beta}} + \frac{\partial v_{\beta}^{(S)}}{\partial x_{\alpha}} \right) \right] f_i^{(0)} = \sum_k n_i n_k I_{ik}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

wobei

$$I_{ik} = \int \int \frac{f_i^{(0)} f_k^{(0)'}}{n_i n_k} (\phi_{iv} + \phi'_{kv} - \phi_i - \phi'_k) d\sigma_{ik} d\mathfrak{C}'_k. \quad (2.3)$$

Die  $n_i$  sind wieder die Teilchendichten, die  $\gamma_i$  Molbrüche,  $m$  die mittlere Atommasse:

$$\gamma_i = n_i/n; \quad n = \sum n_i; \quad m = \sum \gamma_i m_i.$$

Ferner ist zur Abkürzung gesetzt

$$\phi'_k = \phi_k(\mathfrak{C}'_k), \quad \phi_{iv} = \phi_i(\mathfrak{C}_{iv}), \quad d\sigma_{ik} = |\mathfrak{C}_i - \mathfrak{C}_k| b db d\varphi;$$

$\mathfrak{C}_{iv}$  bezeichnet wie in § 1 die Geschwindigkeit vor einem Stoß; diese hängt ab von  $\mathfrak{C}_i$ ,  $\mathfrak{C}_k$ ,  $b$ ,  $\varphi$  und der Wechselwirkung ( $ik$ ).

Wir lassen aber künftig in (2.2) die Reibungsglieder  $\partial v_{\beta} / \partial x_{\beta} + \dots$  weg und nehmen den Druck  $p$  räumlich konstant an. Dann vereinfacht sich (2.2) zu

$$\begin{aligned} & \sum_{\alpha} C_{i\alpha} \left[ \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_{\alpha}} + \left( \frac{\varepsilon_i}{kT} - \frac{5}{2} \right) \frac{\partial \ln T}{\partial x_{\alpha}} \right] f_i^{(0)} \\ & = \mathfrak{C}_i \text{ grad } f_i^{(0)} = \sum_k n_i n_k I_{ik}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Der Gradient ist also gemeint mit  $\mathfrak{v}^{(S)} = \text{const}$ ,  $p = \text{const}$ .

### 2. Die Verteilungsfunktion der schweren Komponente des Lorentz'schen Gemischs

Wenn im binären Fall  $n_1/n_2$  und  $m_1/m_2 \ll 1$  sind und Glieder  $\sim n_1^2$  fortgelassen werden, entnimmt man aus (2.4)

<sup>6</sup> Vgl. Chapman u. Cowling<sup>3</sup>, Kap. 14.2.

<sup>7</sup> Wir haben bei  $\alpha$  das umgekehrte Vorzeichen wie Chapman u. Cowling<sup>3</sup>, Kap. 14.71, weil wir die leichte Komponente als Gas 1 bezeichnen.

<sup>8</sup> Vgl. Chapman u. Cowling<sup>3</sup>, Kap. 8.3.

$$\mathfrak{C}_1 \text{ grad } f_1^{(0)} = n_1 n_2 I_{12}, \quad (2.5)$$

$$\mathfrak{C}_2 \text{ grad } f_2^{(0)} = n_1 n_2 I_{21} + n_2^2 I_{22}. \quad (2.6)$$

Wir betrachten zunächst Gl. (2.5). In  $I_{12}$ , vgl. (2.3), kann  $\Phi'_{2v} - \Phi'_2 = 0$  gesetzt werden, da bei einem Stoß (12) wegen  $m_1 \ll m_2$  nahezu  $\mathfrak{C}_{2v} = \mathfrak{C}_2$  ist. Es bleibt also

$$n_1 n_2 I_{12} = \int \int f_1^{(0)} f_2^{(0)'} (\Phi_{1v} - \Phi_1) d\sigma_{12} d\mathfrak{C}'_2. \quad (2.7)$$

Die Integration ist bei festem  $\mathfrak{C}_1$  gemeint.  $\mathfrak{C}'_2$  ist enthalten in  $f_2^{(0)'}$ , in  $d\sigma_{12} = |\mathfrak{C}_1 - \mathfrak{C}'_2| b db d\varphi$  und implizit auch in  $\Phi_{1v}$ , da ja  $\mathfrak{C}_{1v} = \mathfrak{C}_{1v}(\mathfrak{C}_1, \mathfrak{C}'_2)$ .  $\Phi_{1v}$  können wir, auf Grund von (1.8), als langsam veränderlich mit  $\mathfrak{C}'_2$  annehmen; dasselbe gilt für  $|\mathfrak{C}_1 - \mathfrak{C}'_2|$ . Da außerdem nur kleine Geschwindigkeiten  $\mathfrak{C}'_2$  häufig vorkommen, kann man eine Taylor-Entwicklung nach  $\mathfrak{C}'_2$  machen und mit linearen Gliedern abbrechen:

$$\begin{aligned} \Phi_{1v} &= \Phi_{1v}(\mathfrak{C}'_2 = 0) + \sum_{\alpha} \frac{\partial \Phi_{1v}}{\partial C'_{2\alpha}} C'_{2\alpha}; \\ |\mathfrak{C}_1 - \mathfrak{C}'_2| &= C_1 + \sum_{\alpha} \frac{C_{1\alpha}}{C_1} C'_{2\alpha}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Nun ist  $\int f_2^{(0)'} d\mathfrak{C}'_2 = n_2$ , und im Lorentzschen Fall wegen (1.13),  $n_2 \bar{C}'_{2\alpha} = \int f_2^{(0)'} C'_{2\alpha} d\mathfrak{C}'_2 \approx 0$ . Einsetzen der Entwicklung (2.8) in (2.7) ergibt daher

$$n_1 n_2 I_{12} = n_2 \int \int [f_{1v}(\mathfrak{C}'_2 = 0) - f_1] C_1 b db d\varphi. \quad (2.9)$$

Somit sind tatsächlich (2.5) und (1.2) im Rahmen unserer Näherung gleichbedeutend. Damit ist begründet, weshalb bei der Behandlung der Diffusion die thermische Bewegung der schweren Atome unbeachtet bleiben kann.

Wir wenden uns nun Gl. (2.6) zu. In  $I_{21}$  kann wieder  $\Phi_{2v} - \Phi_2 = 0$  gesetzt werden und man hat

$$n_1 n_2 I_{21} = \int \int f_2^{(0)} f_1^{(0)'} (\Phi'_{1v} - \Phi'_1) d\sigma_{12} d\mathfrak{C}'_1.$$

Die Integration ist bei festem  $\mathfrak{C}_2$  gemeint. Wir setzen

$$\mathfrak{C}'_1 = g + \mathfrak{C}_2, \quad \mathfrak{C}'_{1v} = g_v + \mathfrak{C}_2.$$

$g$  ist also die Relativgeschwindigkeit der beiden Atome und es gilt, vgl. (1.3) u. (1.4),

$$g_v = g; \quad g_v = g \cos \vartheta_{12} - g \sin \vartheta_{12}.$$

Wir wählen nun  $g$  an Stelle von  $\mathfrak{C}'_1$  als Integrationsvariable und haben dann

$$\begin{aligned} n_1 n_2 I_{21} &= f_2^{(0)} \int \int f_1^{(0)'} (\Phi'_{1v} - \Phi'_1) d\sigma d\mathfrak{C}_2, \\ \text{wo } d\sigma &= d\sigma_{12} = g b db d\varphi. \end{aligned}$$

Da nur kleine  $\mathfrak{C}_2$  häufig sind, können wir wieder entwickeln und schreiben

$$\begin{aligned} f_1^{(0)'} &= f_1^{(0)} + \sum_{\alpha} \frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial g_{\alpha}} C_{2\alpha}; \\ \Phi'_{1v} - \Phi'_1 &= \Phi_{1v} - \Phi_1 + \sum_{\alpha} \left( \frac{\partial \Phi_{1v}}{\partial g_{v\alpha}} - \frac{\partial \Phi_1}{\partial g_{\alpha}} \right) C_{2\alpha}. \end{aligned}$$

Dabei ist  $f_1^{(0)} = f_1^{(0)}(g)$ , usw., also jeweils  $g$  statt  $\mathfrak{C}_1$  als Variable einzusetzen. Somit wird, bis zu linearen Gliedern in  $C_{2\alpha}$ ,

$$\begin{aligned} n_1 n_2 I_{21} &= f_2^{(0)} [J + \sum C_{2\alpha} (K_{\alpha} + L_{\alpha})], \\ \text{wo } J &= \int \int f_1^{(0)} (\Phi_{1v} - \Phi_1) d\sigma d\mathfrak{C}_2, \\ K_{\alpha} &= \int \int \frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial g_{\alpha}} (\Phi_{1v} - \Phi_1) d\sigma d\mathfrak{C}_2, \\ L_{\alpha} &= \int \int f_1^{(0)} \left( \frac{\partial \Phi_{1v}}{\partial g_{v\alpha}} - \frac{\partial \Phi_1}{\partial g_{\alpha}} \right) d\sigma d\mathfrak{C}_2. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Nun ist, wegen (1.7),  $n_2 J = \int (g \text{ grad } f_1^{(0)}) dg$ , also  $J = 0$ . Ebenso ist  $L_{\alpha} = 0$ ; aus  $dg_v = dg$  (Liouville'scher Satz) und  $g_v = g$  folgt nämlich sofort  $L_{\alpha} = -L_{\alpha}$ . Es bleibt  $K_{\alpha}$  zu berechnen. Nach (1.5), mit  $g$  statt  $\mathfrak{C}_1$ , ist

$$\frac{\partial f_1^{(0)}}{\partial g_{\alpha}} = -\frac{m_1}{kT} f_1^{(0)} g_{\alpha}.$$

Also wird

$$K_{\alpha} = -\frac{m_1}{kT} \int g_{\alpha} \left[ \int (f_{1v} - f_1) d\sigma \right] dg$$

und weiter, wegen (2.5) u. (2.9) mit  $g$  statt  $\mathfrak{C}_1$ ,

$$\begin{aligned} K_{\alpha} &= -\frac{m_1}{n_2 kT} \int g_{\alpha} (g \text{ grad } f_1^{(0)}) dg \\ &= -\frac{1}{n_2 kT} \sum_{\beta} \frac{\partial}{\partial x_{\beta}} \int m_1 g_{\alpha} g_{\beta} f_1^{(0)} dg. \end{aligned}$$

Es ist aber

$$\int m_1 g_{\alpha} g_{\beta} f_1^{(0)} dg = n_1 kT \delta_{\alpha\beta},$$

dem (Partial-)Drucktensor von Gas 1 im thermischen Gleichgewicht. Somit finden wir einfach

$$K_{\alpha} = -\frac{1}{n_2 kT} \frac{\partial}{\partial x_{\alpha}} (n_1 kT) = -\frac{1}{\gamma_2} \frac{\partial \gamma_1}{\partial x_{\alpha}} = \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_{\alpha}},$$

indem wir beachten, daß  $\text{grad } p = 0$ . Nach (2.10) ist also

$$n_1 n_2 I_{21} = f_2^{(0)} \mathfrak{C}_2 \text{ grad } \ln \gamma_2. \quad (2.11)$$

Wir fassen die Ergebnisse zusammen. (2.5) u. (2.9) geben in Verbindung mit (2.4)

$$\begin{aligned}\mathfrak{E}_1 \operatorname{grad} f_1^{(0)} &= \mathfrak{E}_1 \left[ \operatorname{grad} \ln \gamma_1 + \left( \frac{\varepsilon_1}{kT} - \frac{5}{2} \right) \operatorname{grad} \ln T \right] f_1^{(0)} \\ &= n_2 \int [f_1 v (\mathfrak{E}'_2 = 0) - f_1] d\sigma.\end{aligned}\quad (2.12)$$

(2.6) u. (2.11), in Verbindung mit (2.4), ergeben

$$\begin{aligned}\mathfrak{E}_2 (\operatorname{grad} f_2^{(0)} - f_2^{(0)} \operatorname{grad} \ln \gamma_2) \\ = \mathfrak{E}_2 \left( \frac{\varepsilon_2}{kT} - \frac{5}{2} \right) \operatorname{grad} \ln T \cdot f_2^{(0)} = n_2^2 I_{22}.\end{aligned}\quad (2.13)$$

Gl. (2.12) ist, wie schon erwähnt, genau die in § 1 behandelte Gleichung. Gl. (2.13) aber beschreibt gerade das Verhalten eines reinen Gases 2. Die Verteilungsfunktion  $f_2$  wird also, in der vorliegenden Näherung, durch die Anwesenheit der leichten Atome nur mittelbar, über die Teilchendichte  $n_2$ , beeinflusst, in ihrem sonstigen Charakter stimmt sie mit der des reinen Gases überein.

Man überzeugt sich leicht, daß (2.12) u. (2.13) die Lösbarkeitsbedingungen — Orthogonalität der linken Seiten zu den Lösungen der zugehörigen homogenen Integralgleichungen — erfüllen.

### 3. Der Wärmestrom

Der Wärmestrom im Schwerpunktssystem ist gegeben durch

$$q^{(S)} = q_1 + q_2, \quad (2.14)$$

wo

$$q_1 = \int \varepsilon_1 \mathfrak{E}_1 f_1 d\mathfrak{E}_1, \quad q_2 = \int \varepsilon_2 \mathfrak{E}_2 f_2 d\mathfrak{E}_2.$$

Da die Verteilungsfunktion  $f_2$  dieselbe ist wie bei reinem Gas 2, hat man einfach

$$q_2 = -\lambda_2 \operatorname{grad} T, \quad (2.15)$$

wo  $\lambda_2$  den Wärmeleitkoeffizienten des reinen Gases 2 bedeutet. Er hängt bekanntlich von der Teilchendichte nicht ab und ist bestimmt durch den Stoßmechanismus der Atome 2 untereinander.

Zur Berechnung von  $q_1$  setzen wir die Verteilungsfunktion  $f_1$  aus (1.6) u. (1.8) ein und machen zunächst eine (1.14) entsprechende Umformung:

$$\begin{aligned}q_1 &= - \int \varepsilon_1 \mathfrak{E}_1 l_{12} \left( \frac{\mathfrak{E}_1}{C_1} \operatorname{grad} f_1^{(0)} \right) d\mathfrak{E}_1 \\ &= - \frac{1}{n_2} \operatorname{grad} \left( \frac{n_2}{3} \int l_{12} \varepsilon_1 C_1 f_1^{(0)} d\mathfrak{E}_1 \right) \\ &= - \frac{1}{n_2} \operatorname{grad} \left( n_1 n_2 \frac{1}{3} \overline{l_{12} \varepsilon_1 C_1} \right).\end{aligned}$$

<sup>9</sup> Vgl. L. Waldmann, Z. Physik **121**, 501 [1943].

Nach (1.15), (1.5) und wegen  $p \approx n_2 kT$  ist aber

$$D_{12} = \frac{1}{3p} \left( \frac{m_1}{2\pi} \right)^{3/2} (kT)^{-1/2} \int n_2 l_{12} C_1 e^{-\varepsilon_1/kT} d\mathfrak{E}_1,$$

also gilt, da nach (1.9)  $n_2 l_{12}$  temperaturunabhängig ist,

$$\left( \frac{\partial D_{12}}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{2} \frac{D_{12}}{T} + \frac{1}{3kT^2} \frac{1}{n_1} \int l_{12} \varepsilon_1 C_1 f_1^{(0)} d\mathfrak{E}_1.$$

Mittels (1.18) erhält man daraus

$$\frac{1}{3} \overline{l_{12} \varepsilon_1 C_1} = kT \left[ T \left( \frac{\partial D_{12}}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{2} D_{12} \right] = kT D_{12} \left( \frac{5}{2} + \alpha \right)$$

und somit

$$q_1 = -\frac{1}{n_2} \operatorname{grad} \left[ n_1 n_2 D_{12} \left( \frac{5}{2} + \alpha \right) kT \right]. \quad (2.16)$$

Damit haben wir für den Wärmestrom eine ähnlich prägnante Darstellung gefunden wie vorher — (1.16) — für den Diffusionsstrom.

Für die Diskussion der Temperaturscheinungen in ruhenden oder langsam strömenden Gasgemischen ist es zweckmäßig, den Wärmestrom  $q^{(T)}$  im Teilchenruhsystem zu betrachten. Den Zusammenhang von  $q^{(T)}$  und  $q^{(S)}$  finden wir, indem wir den gesamten Energiestrom (einschließlich des Konvektionsanteils) im Beobachtersystem durch  $q^{(S)}$  bzw.  $q^{(T)}$  ausdrücken:

$$q^{(S)} + \frac{5}{2} n k T v^{(S)} = q^{(T)} + \frac{5}{2} n k T v^{(T)}. \quad (2.17)$$

Nach (1.11) u. (1.10) ist

$$n (v^{(T)} - v^{(S)}) \approx n_1 \bar{\mathfrak{E}}_1 \approx j_1,$$

also wird nach (2.14) bis (2.17)

$$\begin{aligned}q^{(T)} &= -\frac{1}{n_2} \operatorname{grad} \left[ n_1 n_2 D_{12} \left( \frac{5}{2} + \alpha \right) kT \right] \\ &\quad - \lambda_2 \operatorname{grad} T - \frac{5}{2} kT j_1.\end{aligned}$$

Durch Benutzung von (1.16) kann dies noch umgeformt werden und gibt

$$q^{(T)} = -\lambda \operatorname{grad} T + \alpha kT \cdot j_1, \quad (2.18)$$

wobei

$$\lambda = n_1 D_{12} k \left( \frac{5}{2} + \frac{d}{dT} (\alpha T) \right) + \lambda_2. \quad (2.19)$$

Gl. (2.18) hat bei beliebigen Mischungen die gleiche Form<sup>9</sup>. Der erste Term rechts stellt den Wärmeleitungsstrom, der zweite den Diffusionswärmestrom

dar<sup>10</sup>. Gl. (2.19) ist der gesuchte, bei beliebiger molekularer Wechselwirkung gültige Ausdruck für den Wärmeleitkoeffizienten Lorentzscher Gemische. Daß der Wärmeleitkoeffizient  $\lambda_2$  einfach additiv hinzukommt, ist das Ergebnis unserer Überlegungen über die Verteilungsfunktion der schweren Atome.

Im Fall des Potenzgesetzes, vgl. (1.20), ergibt sich speziell

$$\lambda = \frac{2\nu}{\nu-1} n_1 D_{12} k + \lambda_2. \quad (2.20)$$

<sup>10</sup> In den früheren Arbeiten des Verf. über den Diffusionsthermoeffekt, u. a. Z. Physik l. c.<sup>9</sup>, Z. Naturforschg. **1**, 59 [1946] wurde statt (2.18) die Schreibweise benutzt  $q^{(T)} = -\lambda' \text{ grad } T - \alpha k T \cdot n D_{12} \text{ grad } \gamma_1$ . Der Vergleich mit (2.18) und (1.17) zeigt, daß  $\lambda' = \lambda + \alpha^2 \gamma_1 \gamma_2 n k D_{12}$ . Die Schreibweise (2.18) ist jedoch vorzuziehen, da bei stationären Wärmeleitungsmessungen  $j_1 = 0$  ist, also nicht  $\lambda'$ , sondern  $\lambda$  bestimmt wird. Im allg. ist übrigens  $\alpha^2 \ll 1$ , der Unterschied von  $\lambda$  und  $\lambda'$  daher gering.

Wir können (2.19) mit der Erfahrung vergleichen an  $\text{H}_2\text{-N}_2$ -Gemisch. Es ist, bei  $\gamma_{\text{H}_2} \ll 1$  und  $20^\circ\text{C}$ ,

$$\lambda_{\text{exp}} = (0,58 + 1,64 \gamma_{\text{H}_2}) \cdot 10^{-4} \text{ cal/cm Gradsec}^{11}.$$

Andererseits ist nach Diffusionswärmeversuchen<sup>12</sup> bei  $20^\circ\text{C}$ , 1 atm  $D_{12} = 0,76 \text{ cm}^2/\text{sec}$ , ferner für  $\gamma_{\text{H}_2} \rightarrow 0$  bei  $20^\circ\text{C}$ ,  $\alpha = -0,20$ ; bei  $100^\circ\text{C}$ ,  $\alpha = -0,21$ <sup>13</sup>. Einsetzen dieser Zahlen in (2.19) ergibt

$$\lambda - \lambda_2 = 1,43 \cdot 10^{-4} \gamma_{\text{H}_2} \text{ cal/cm Gradsec.}$$

Beim Vergleich mit dem angegebenen Meßresultat ist zu bedenken, daß in unserem Fall  $m_1/m_2 = 0,07$ , also nicht  $\ll 1$  ist.

<sup>11</sup> Landolt-Börnstein, Physik.-Chem. Tab., 5. Aufl. Erg.-Bd. IIb, S. 1280. Umrechnung auf  $20^\circ\text{C}$  mittels  $\lambda \sim T^{0.7}$ .

<sup>12</sup> L. Waldmann, Z. Physik **124**, 2 [1947].

<sup>13</sup> L. Waldmann, Z. Naturforschg. **4a**, 105 [1949], Tab. 2.

## Eine stationäre Meßmethode für Diffusionskoeffizienten

VON LUDWIG WALDMANN

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **5a**, 327—330 [1950]; eingegangen am 17. April 1950)

Der Konzentrationsunterschied zweier laminarer Gasströme verschiedener Zusammensetzung, die parallel zueinander fließen und dabei ineinander diffundieren, klingt stromabwärts exponentiell ab. In derselben Weise klingt auch die Temperaturdifferenz ab, welche die Diffusion begleitet (stationärer Diffusionsthermoeffekt). Aus deren Abklinglänge kann bei bekannter Strömungsgeschwindigkeit der Diffusionskoeffizient entnommen werden. Die Methode wird an Hand der Diffusion von  $\text{A/N}_2$  entwickelt. Außerdem wird versucht, an der Diffusion von (10%  $\text{H}_2$ , 90%  $\text{N}_2$ )/ $\text{N}_2$  die Gültigkeit einer für Lorentzsche Gemische aufgestellten Beziehung zwischen gewöhnlicher Diffusion und Thermodiffusion nachzuprüfen.

In einer früheren Arbeit wurde gezeigt, wie man auf Grund des nichtstationären Diffusionsthermoeffekts den Diffusionskoeffizienten von Gasen ermitteln kann<sup>1</sup>. Man benutzt dabei den Umstand, daß die während der Diffusion auftretenden örtlichen Temperaturunterschiede bei geeigneter Anordnung mit derselben Halbwertszeit abklingen wie die Konzentrationsunterschiede selbst.

Für den Experimentator sind stationäre Meßverfahren zuweilen vorteilhafter. Man spart das zeitliche Registrieren und vermeidet Störungen beim Einschalten des Vorgangs. So war es möglich, mittels des stationären Diffusionsthermoeffekts in strömenden Gasen auf einfache Weise Thermodiffusionsfaktoren bei tiefen Temperaturen und vermindertem Druck zu

messen<sup>2</sup>. Dabei kam es im Prinzip darauf an, den größten, in der Diffusionszone der beiden Gasströme auftretenden Temperaturunterschied zu ermitteln. Verläßt man nun aber in der Stromrichtung das Gebiet des Maximums, so kommt man zu immer kleineren Temperaturdifferenzen. Dieser Abfall wird wesentlich bestimmt durch die Geschwindigkeit der Strömung einerseits, diejenige der Diffusion andererseits. Aus der „Halbwertslänge“ des Temperaturfelds kann man also bei bekannter Strömung den Diffusionskoeffizienten bestimmen.

### § 1. Theoretische Grundlage

Der Ausgleich von Konzentrations- und Temperaturunterschieden in einem binären Gasgemisch wird

<sup>1</sup> L. Waldmann, Z. Physik **124**, 2 [1947].

<sup>2</sup> L. Waldmann, Z. Naturforschg. **4a**, 105 [1949].