

bilden müssen, die dann zu den Bändern führt. Daher erhält man aus der gruppentheoretischen Analyse die Anzahl der möglichen Bänder, während deren mittlere Störungsenergie und Breite qualitativ aus der Überlappung der entsprechenden benachbarten Atomfunktionen abgeschätzt werden.

Man kommt so zu der mit der Erfahrung vollständig übereinstimmenden Aussage, daß ein innenzentriertes Gitter nur bei Anwesenheit von 3 bis 7 d-Elektronen⁸, eine hexagonale Packung nur mit 2 und 3, sowie 6 bis 8 d-Elektronen, ein flächenzentriertes Gitter mit 1 und 2, sowie 7 bis 10 d-Elektronen auftreten kann. Im letzteren Fall ergibt sich außerdem die Forderung, daß ein 3 einfache d-

Funktionen je Atom enthaltendes Band, von denen jede die Bindungen zu 4 Nachbaratomen mit antiparallelem Spin besorgen kann, nur von 2 Elektronen je Atom besetzt ist, weil bei antiferromagnetischer Spinverteilung im flächenzentrierten Gitter nur 8 von den 12 Nachbarn eines Atoms entgegengesetzten Spin tragen können. Am absoluten Nullpunkt ist eine streng regelmäßige Verteilung der Spins und damit auch der besetzten d-Funktionen anzunehmen. Schon bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen aber kann die Fernordnung verschwinden, also das ganze Band unter die Fermi-Grenze rücken und damit eine entsprechende Entropie auftreten⁹.

⁸ K. Ganzhorn, Z. Naturforschg. **7a**, 291 [1952].

⁹ Beim α -Fe ist die mit dem Magnetismus zusammenhängende anomale spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen gemessen und von Mott und Slater ähn-

lich wie hier gedeutet. Vgl. F. Seitz, Modern Theory of Solids, 1940, McGraw Hill, New York; dagegen fehlen entsprechende Messungen für γ -Fe.

Zur Theorie der Wärmeleitfähigkeit von Gasen

Von JOSEF MEIXNER

Aus dem Institut für theoretische Physik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. **8a**, 69—73 [1953]; eingegangen am 24. September 1952)

Erwin Fues zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Eucken'sche Formel für die Wärmeleitfähigkeit mehratomiger Gase wird in der Form, welche ihr Chapman und Cowling einerseits, Schaeffer andererseits gegeben haben, mit den Methoden der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse hergeleitet. Wesentlich hierfür ist die Berücksichtigung der gegenseitigen Diffusion der Moleküle in den verschiedenen Anregungszuständen. Den Koeffizienten der modifizierten Eucken'schen Formel kommt nur in einfachen Fällen eine einfache Bedeutung zu.

1. Problemstellung

Die kinetische Gastheorie liefert für einatomige Gase einen einfachen Zusammenhang zwischen der Wärmeleitfähigkeit λ und der Viskosität η

$$\lambda = k c_v \eta = \frac{3}{5} k c_p \eta . \quad (1)$$

c_v und c_p sind die spezifischen Wärmen bei konstantem Volumen und bei konstantem Druck. Der Proportionalitätsfaktor k hängt noch von den Kräften zwischen den Atomen ab, liegt aber stets recht nahe an $5/2$; die Experimente bestätigen diesen Wert sehr gut, so daß wir im folgenden der Einfachheit halber setzen

$$\lambda = \frac{5}{2} c_v \eta = \frac{3}{2} c_p \eta . \quad (2)$$

Für mehratomige Gase hat Eucken¹ vorgeschlagen, die Wärmeleitfähigkeit in drei Anteile aufzuspalten, die der Translation, der Rotation und der Schwingung der Moleküle zuzuordnen sind und zu setzen

$$\frac{\lambda}{\eta} = \frac{3}{2} c_{p,t} + c_r + c_s , \quad (3)$$

worin $c_{p,t} = 5 R/2 M$ (M -Molekulargewicht), c_r und c_s die Anteile der Translation, der Rotation und der Schwingung an der spezifischen Wärme sind. Dieser Ansatz bewährt sich zwar qualitativ recht gut für die Deutung der experimentell gefundenen Wärmeleitfähigkeiten, eine eigentliche theoretische Begründung hat er jedoch nicht gefunden. In der Tat

¹ A. Eucken, Physik. Z. **14**, 1, 324 [1913].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

haben Chapman und Cowling² und Schaefer³ gezeigt, daß der Transport der inneren Energie eine Diffusion der inneren Energie ist und daß daher der Diffusionskoeffizient in die Wärmeleitungsformel eingehen muß, etwa in der Gestalt (ϱ = Dichte)

$$\lambda = \frac{3}{2} c_{p,t} \eta + \varrho D_r c_r + \varrho D_s c_s . \quad (4)$$

Dies bedeutet keine große Änderung gegenüber (3), da die Diffusionskoeffizienten nach der kinetischen Gastheorie nur wenig größer als η/ϱ sind; so ist für das Modell der starren elastischen Kugeln der Koeffizient der Selbstdiffusion gleich $1,2 \eta/\varrho$. Immerhin unterscheiden sich die nach (3) und (4) berechneten Wärmeleitfähigkeiten für $D_r = 1,2 \eta/\varrho$ bei voll angeregter Rotation um 4 bis 5%.

Etwas problematisch erscheint die Deutung von D_r und D_s . Schaefer³ versteht unter D_s den Koeffizienten der Selbstdiffusion des Gases, während D_r davon abhängen soll, ob der Energieaustausch zwischen Rotation und Translation schnell oder langsam erfolgt; im ersten Fall soll D_r/η nahe an 1 liegen, im anderen Falle soll jedoch $D_r \approx D_s$ sein.

Eine Beziehung ganz ähnlicher Art wie (4) hat Nernst⁴ für die Wärmeleitfähigkeit dissoziierender Gase aufgestellt. Wie vom Verfasser gezeigt wurde⁵, läßt sie sich, wenn man von dem geringen Einfluß der Thermodiffusion absieht, aufspalten in die Wärmeleitfähigkeit bei gehemmter Reaktion (sie entspricht im obigen Beispiel dem ersten Anteil) und in einen Zusatzterm $\varrho D c_{pi}$. Hierin ist D der Diffusionskoeffizient der Dissoziationsprodukte gegen die undissoziierten Moleküle, während c_{pi} die innere spezifische Wärme bei konstantem Druck darstellt. Diese gibt den Unterschied der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck für währendes Gleichgewicht und für gehemmte Reaktion. D hat also in diesem Beispiel einen wohldefinierten Sinn. Überdies ließ sich zeigen, daß die Geschwindigkeit, mit der sich das Dissoziationsgleichgewicht einstellt, keinen großen Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeit hat, falls nur das Wärmeleitungsgefäß hinreichend groß ist und das Dissoziationsgleichgewicht sich überall wenigstens annähernd einstellt. Man darf daher erwarten, daß auch der Wert von

D_r in (4) nicht davon abhängt, ob sich das Rotationsgleichgewicht schnell (etwa bereits auf einer freien Weglänge) oder langsam einstellt.

Der Herleitung von (4) und der Deutung von D_r und D_s sind die folgenden Überlegungen gewidmet.

2. Thermodynamische Grundlagen

Die Übergänge zwischen verschiedenen Rotations- und Schwingungszuständen kann man als chemische Reaktionen im erweiterten Sinne auffassen. Für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit in einem Gase mit anregbaren Molekülen lassen sich daher die in der erwähnten früheren Untersuchung⁵ über die Wärmeleitfähigkeit von reagierenden Mischungen entwickelten Methoden anwenden. Es tritt nur eine äußerliche Komplikation insofern ein, als dort nur der Fall von zwei reagierenden Komponenten betrachtet wurde, zwischen denen eine einzige Reaktion angenommen war. Hier haben wir dagegen viele Komponenten mit vielen Reaktionen: Alle Atome in einem bestimmten energetischen Zustand haben wir als eine Komponente aufzufassen, jedem Zustand entspricht also eine besondere Komponente. Jedem Übergang zwischen zwei Zuständen entspricht eine Reaktion; es genügt jedoch, die unabhängigen Reaktionen zu betrachten, also etwa alle Übergänge vom Grundzustand zu den angeregten Zuständen.

Es dürfte sich erübrigen, die früheren Überlegungen in allen Einzelheiten auf den Fall von beliebig vielen Reaktionen verallgemeinert wiederzugeben, da dabei keine wesentlich neuen Gesichtspunkte auftreten. Es genügt vielmehr, die phänomenologischen Ansätze für Wärmeleitung und Diffusion in dieser Verallgemeinerung wiederzugeben und aus ihnen die notwendigen Schlußfolgerungen zu ziehen. Die Bezeichnungen ändern wir aber beim vorliegenden Problem etwas ab.

Die Konzentrationen der im Grundzustand der Schwingung befindlichen Moleküle seien für die verschiedenen Rotationszustände $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \dots$; für die im ersten angeregten Schwingungszustand befindlichen Moleküle seien die Konzentrationen in den entsprechenden Rotationszuständen $\xi_1^*, \xi_2^*, \xi_3^*, \dots$. Höher angeregte Schwingungszustände lassen

² S. Chapman u. T. G. Cowling, The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases. Cambridge 1939, S. 237.

³ K. Schaefer, Z. physik. Chem., Abt. B **53**, 149 [1943].

⁴ W. Nernst, Boltzmann-Festschrift, Leipzig 1904, S. 904.

⁵ J. Meixner, Z. Naturforschg. **7a**, 553 [1952].

wir der Einfachheit halber und weil sie häufig nur bei höheren Temperaturen eine Rolle spielen würden, unberücksichtigt.

Seien h die spezifische Enthalpie, s die spezifische Entropie, μ_i und μ_i^* die partiellen chemischen Potentiale, v das spezifische Volumen, T die Temperatur und p der Druck, so gilt für eine Zustandsänderung

$$dh = Tds + vdp + \sum_i (\mu_i d\xi_i + \mu_i^* d\xi_i^*) . \quad (5)$$

Es sei bemerkt, daß hier die ξ_i, ξ_i^* als unabhängige Variable und nicht etwa als die Gleichgewichtswerte zu den herrschenden Werten von T und p aufzufassen sind.

Wir bezeichnen mit \mathfrak{W} den Energiefluß, mit \mathfrak{J}_i und \mathfrak{J}_i^* (in $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) die Diffusionsflüsse der Moleküle im Rotationszustand i und im Grundzustand bzw. im ersten angeregten Zustand der Schwingung. Diese Flüsse beziehen sich auf einen mit der mittleren Massengeschwindigkeit der Moleküle bewegten Beobachter. Es ist also

$$\sum_i (\mathfrak{J}_i + \mathfrak{J}_i^*) = 0 . \quad (6)$$

Führen wir noch die partiellen spezifischen Enthalpien H_i, H_i^* als Differentialquotienten der Enthalpie nach den Massen der Komponenten ein, so gelten für den Wärmefluß und die Diffusionsflüsse folgende phänomenologischen Ansätze (vgl. ⁶⁻⁸).

$$\mathfrak{W} = \sum H_i \mathfrak{J}_i - \sum H_i^* \mathfrak{J}_i^* \quad (7)$$

$$= -\frac{a}{T} \operatorname{grad} T - \sum_i b_i (\operatorname{grad} \mu_i)_T - \sum_i b_i^* (\operatorname{grad} \mu_i^*)_T ,$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{J}_i &= -\frac{b_i}{T} \operatorname{grad} T - \sum_k c_{ik} (\operatorname{grad} \mu_k)_T \\ &\quad - \sum_k d_{ik} (\operatorname{grad} \mu_k^*)_T , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{J}_i^* &= -\frac{b_i^*}{T} \operatorname{grad} T - \sum_k d_{ki} (\operatorname{grad} \mu_k)_T \\ &\quad - \sum_k c_{ik}^* (\operatorname{grad} \mu_k^*)_T . \quad (8) \end{aligned}$$

Die Koeffizienten $a, b_i, b_i^*, c_{ik}, d_{ik}, c_{ik}^*$ hängen in der stets vorausgesetzten Gleichgewichtsnähe nur von T und p ab. Der Index T bedeutet, daß der Gradient nur bezüglich der Veränderlichen p, ξ_i, ξ_i^* zu bilden ist. Nach Onsager⁹ ist

$$c_{ik} = c_{ki}, \quad c_{ik}^* = c_{ki}^* \quad (9)$$

⁶ J. Meixner, Ann. Physik (5) **43**, 244 [1943].

⁷ J. Prigogine, Etude Thermodynamique des Phénomènes Irréversibles, Paris-Lüttich 1947.

und wegen (6) ist ferner

$$\begin{aligned} \sum_i (b_i + b_i^*) &= 0 : \\ \sum_i (c_{ik} + d_{ki}) &= 0 : \\ \sum_i (d_{ik} + c_{ik}^*) &= 0 . \end{aligned} \quad (10)$$

3. Berechnung der Wärmeleitfähigkeit

Wie früher⁵ ist auch hier $\lambda = a/T$ die Wärmeleitfähigkeit bei gehemmter Reaktion und örtlich konstanter Konzentration. Gehemmte Reaktion bedeutet aber, daß wir keine Rotations- und Schwingungsübergänge zulassen, also die Moleküle „einatomig“ machen. Daher ist diese Wärmeleitfähigkeit gleich dem in (1) bzw. (2) angegebenen Ausdruck.

Denken wir uns die Hemmungen aufgehoben und die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichts so groß, daß überall annähernd Gleichgewicht herrscht, so gilt

$$\mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_1^* = \mu_2^* = \dots \equiv \mu, \quad (11)$$

ferner

$$(\operatorname{grad} \mu_k)_T = \operatorname{grad} \mu - \frac{\partial \mu_k}{\partial T} \operatorname{grad} T \quad (12)$$

und entsprechend für μ_k^* . Wegen (9) und (10) fallen nach Einsetzen von (12) in (7) und (8) alle Glieder mit $\operatorname{grad} \mu$ weg. Beachten wir noch die thermodynamischen Beziehungen

$$H_i = \mu_i - T \frac{\partial \mu_i}{\partial T}, \quad H_i^* = \mu_i^* - T \frac{\partial \mu_i^*}{\partial T}, \quad (13)$$

so folgt aus (7) und (8) nach Elimination von $\mathfrak{J}_i, \mathfrak{J}_i^*$

$$\mathfrak{W} = -\lambda_A \operatorname{grad} T \quad (14)$$

mit

$$\begin{aligned} \lambda_A &= \frac{a}{T} + \frac{2}{T} \sum (b_i H_i + b_i^* H_i^*) \\ &\quad + \frac{1}{T} \sum \sum_k (c_{ik} H_i H_k + 2 d_{ik} H_i H_k^* + c_{ik}^* H_i^* H_k^*) . \end{aligned} \quad (15)$$

Die Glieder mit b_i und b_i^* , welche den Einfluß der Thermodiffusion und der Diffusionsthermik auf die Wärmeleitfähigkeit beschreiben, wollen wir zunächst weglassen. Sie fallen, wie schon früher⁵ auseinander gesetzt, nur für die Thermodiffusion von Molekülen mit sehr großem Massenverhältnis einigermaßen ins Gewicht und dürften im vorliegenden

⁸ R. Haase, Z. Naturforschg. **6a**, 420 [1951].

⁹ L. Onsager, Physic. Rev. **37**, 405 [1931]; **38**, 2265 [1931].

Fall gleicher Molekülmassen und sogar gleicher, nur im Anregungszustand verschiedener Moleküle zur gesamten Wärmeleitfähigkeit einen Beitrag von der Größenordnung $\lesssim 1\%$ geben.

Wir spezialisieren nun auf ein ideales Gas. Sei u_i die Anregungsenergie pro Gramm eines Rotationszustandes vom Grundzustand aus, v die Schwingungsenergie pro Gramm und somit

$$H_i = u_i, \quad H_i^* = u_i + v. \quad (16)$$

Dann wird wegen (9) und (10)

$$\begin{aligned} \lambda_A &= \lambda + \frac{1}{T} \sum_i \sum_k (c_{ik} + 2d_{ik} + c_{ik}^*) u_i u_k \\ &\quad + \frac{1}{T} \sum_i \sum_k c_{ik}^* v^2 + \frac{2v}{T} \sum_i \sum_k (d_{ik} - d_{ki}) u_i. \end{aligned} \quad (17)$$

4. Zurückführung auf die binären Diffusionskoeffizienten

Um die Bedeutung der Koeffizienten c_{ik} , d_{ik} , c_{ik}^* genauer zu verstehen, drücken wir \mathfrak{J}_i und \mathfrak{J}_i^* bei örtlich konstanter Temperatur ($\text{grad } T = 0$) und örtlich konstantem Druck ($\text{grad } p = 0$) durch die Gradienten der Konzentrationen ξ_i und ξ_i^* aus. Für die Mischung idealer Gase mit gleichem Molekulargewicht ist

$$\begin{aligned} (\text{grad } \mu_i)_{T,p} &= \frac{RT}{M\xi_i} \text{grad } \xi_i, \\ (\text{grad } \mu_i^*)_{T,p} &= \frac{RT}{M\xi_i^*} \text{grad } \xi_i^*. \end{aligned} \quad (18)$$

Somit wird bei örtlich konstanter Temperatur

$$\begin{aligned} \mathfrak{J}_i &= -\frac{RT}{M} \sum_k \left[c_{ik} \frac{1}{\xi_k} \text{grad } \xi_k + d_{ik} \frac{1}{\xi_k^*} \text{grad } \xi_k^* \right], \\ \mathfrak{J}_i^* &= -\frac{RT}{M} \sum_k \left[d_{ki} \frac{1}{\xi_k} \text{grad } \xi_k + c_{ik}^* \frac{1}{\xi_k^*} \text{grad } \xi_k^* \right]. \end{aligned} \quad (19)$$

Die hier auftretenden Koeffizienten von $\text{grad } \xi_k$ und $\text{grad } \xi_k^*$ lassen sich, wie Curtiss und Hirschfelder¹⁰ für die ideale Gasmischung mit der kinetischen Gastheorie gezeigt haben, in erster Näherung durch die binären Diffusionskoeffizienten D_{ij} für die als allein vorhanden gedachten Komponenten i, j ausdrücken. Und zwar gilt bei konstantem T und p , und gleichen Molekulargewichten der Komponenten, wenn wir zunächst die Konzentrationen ξ_i und ξ_i^* mit ξ_l , die Diffusionsflüsse \mathfrak{J}_i und

¹⁰ C. F. Curtiss u. J. O. Hirschfelder, J. chem. Physics **17**, 550 [1949].

\mathfrak{J}_i^* mit \mathfrak{J}_l bei entsprechend geänderter Numerierung bezeichnen

$$\sum_m \frac{1}{D_{lm}} [\xi_m \mathfrak{J}_l - \xi_l \mathfrak{J}_m] = -\varrho \text{grad } \xi_l. \quad (20)$$

Wären alle D_{lm} einander gleich und gleich D , so würde hieraus folgen $\mathfrak{J}_l = -\varrho D \text{grad } \xi_l$.

Wir kehren nun zur früheren Bezeichnung zurück und nehmen an, daß alle binären Diffusionskoeffizienten für Moleküle ohne Schwingungsanregung gleich D_{11} , jene für irgend zwei Sorten von Molekülen mit Schwingungsanregung gleich D_{22} und jene für Diffusion einer angeregten gegen eine unangeregte Molekulsorte gleich D_{12} seien. Dann schreibt sich das Gleichungssystem (20) ausführlicher so:

$$\begin{aligned} \frac{1}{D_{11}} \sum_j (\xi_j \mathfrak{J}_i - \xi_i \mathfrak{J}_j) + \frac{1}{D_{12}} \sum_j (\xi_j^* \mathfrak{J}_i - \xi_i \mathfrak{J}_j^*) \\ = -\varrho \text{grad } \xi_i, \\ \frac{1}{D_{12}} \sum_j (\xi_j \mathfrak{J}_i^* - \xi_i^* \mathfrak{J}_j) + \frac{1}{D_{22}} \sum_j (\xi_j^* \mathfrak{J}_i^* - \xi_i^* \mathfrak{J}_j^*) \\ = -\varrho \text{grad } \xi_i^*. \end{aligned} \quad (21)$$

Setzt man hierin (19) ein, so ergeben sich Bestimmungsgleichungen für die Koeffizienten c_{ik} , d_{ik} , c_{ik}^* ; aus ihnen folgt

$$\begin{aligned} \frac{RT}{M\varrho} \left(\frac{\xi}{D_{11}} + \frac{\xi^*}{D_{12}} \right) c_{ij} \\ = \delta_{ij} \xi_j - \xi_i \xi_j \left[1 + \xi^* - \xi^* \frac{D_{12}}{D_{11}} \right], \end{aligned} \quad (22)$$

$$\frac{RT}{M\varrho} d_{ij} = -\xi_i \xi_j^* D_{12}, \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \frac{RT}{M\varrho} \left(\frac{\xi}{D_{12}} + \frac{\xi^*}{D_{22}} \right) c_{ij}^* \\ = \delta_{ij} \xi_j^* - \xi_i^* \xi_j^* \left[1 + \xi - \xi \frac{D_{12}}{D_{22}} \right] \end{aligned} \quad (24)$$

mit den Abkürzungen $\delta_{ik} = 1$ für $i = k$, $= 0$ für $i \neq k$ und

$$\xi = \xi_1 + \xi_2 + \dots, \quad \xi^* = \xi_1^* + \xi_2^* + \dots, \quad \xi + \xi^* = 1. \quad (25)$$

Unter der Voraussetzung, daß überall annähernd Gleichgewicht herrscht, gilt

$$\xi : \xi_1 : \xi_2 : \dots = \xi^* : \xi_1^* : \xi_2^* : \dots \quad (26)$$

und es ergibt sich durch Einsetzen von (22) bis (24) in (17) unter Vernachlässigung der Glieder mit den Koeffizienten b_i, b_i^*

$$\lambda_A = \frac{3}{2} c_p \eta + \varrho D_r c_r + D_{12} c_s. \quad (27)$$

Hierin ist die Rotationswärme

$$c_r = \frac{M}{RT^2} \left[\sum_i \frac{\xi_i}{\xi} u_i^2 - \left(\sum_i \frac{\xi_i}{\xi} u_i \right)^2 \right]. \quad (28)$$

die Schwingungswärme

$$c_s = \frac{M}{RT^2} \xi \xi^* v^2, \quad (29)$$

und D_r ist eine Abkürzung für

$$D_r = \xi \left[\frac{\xi}{D_{11}} + \frac{\xi^*}{D_{12}} \right]^{-1} + \xi^* \left[\frac{\xi}{D_{12}} + \frac{\xi^*}{D_{22}} \right]^{-1}. \quad (30)$$

Wir vermerken noch, daß für den Diffusionsfluß $\mathfrak{J} = \Sigma \mathfrak{J}_i$ aller Moleküle ohne Schwingungsanregung gegen alle Moleküle mit Schwingungsanregung gilt

$$\mathfrak{J} = -\varrho D_{12} \operatorname{grad} \xi, \quad (31)$$

während für den Diffusionsfluß $\mathfrak{J}_i + \mathfrak{J}_i^*$ der Moleküle in einem bestimmten Rotationszustand bei beliebigem Schwingungszustand sich ergibt

$$\mathfrak{J}_i + \mathfrak{J}_i^* = -\varrho D_r \operatorname{grad} (\xi_i + \xi_i^*). \quad (32)$$

5. Schlußbemerkungen

Der Vergleich der gewonnenen Ergebnisse mit Meßwerten ist nur dann einfach, wenn die Rotation voll, die Schwingung nicht angeregt ist, also etwa bei N₂ und O₂ für T = 273°K. Hier ist

$$f = M\lambda/\eta (c_{v,t} + c_r + c_s) = 1,94.$$

Um den Einfluß der Thermodiffusion und der Diffusionsthermik abzuschätzen, fügen wir zu (27), entsprechend den Gliedern mit den Koeffizienten b_i in (15), noch ein Glied $4\eta R\delta/M$ hinzu. Es ergibt sich aus Gl. (3) in ⁵, wenn man für c_{pi} die Rotationswärme R/M, für $\varrho D \approx \eta$, für $\lambda/\eta = \frac{15}{4} R/M$ setzt; der Zahlenfaktor δ dürfte, wie dort auseinandergesetzt, dem Betrage nach < 0,01 sein. Nehmen wir eine Unsicherheit von höchstens 1% in dem obigen f-Wert 1,94 an, so folgt

$$\varrho D_r/\eta = 1,10 - 4\delta \pm 0,05 = 1,10 \pm 0,09.$$

Hierin ist vorausgesetzt, daß die Moleküle in verschiedenen Rotationszuständen mit demselben Diffusionskoeffizienten D₁₁ gegeneinander diffundieren.

Die Meßwerte von f für N₂ und O₂ bis zu 700°K welche von Franck¹¹ angegeben worden sind, erlauben auch, den Koeffizienten D₁₂ abzuschätzen, und zwar erhält man in beiden Fällen den merkwürdigen Wert D₁₂ = (0,7 ± 0,2) η/ρ, also etwa die Hälfte des mit Isotopen gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten. Ob man hierin einen Widerspruch sehen muß, läßt sich wohl heute noch nicht sagen. Man kann natürlich auch, so wie es Franck tut, den gemessenen Selbstdiffusionskoeffizienten bei der Auswertung von (27) zugrunde legen, muß aber dann einen nicht unbeträchtlichen und theoretisch ebenfalls noch kaum verständlichen Temperaturgang des Faktors k in (1) in Kauf nehmen.

Wesentlich komplizierter liegen die Verhältnisse wenn mehr als ein Schwingungsniveau merklich angeregt ist. Dann versagt die einfache Beziehung (27), es sei denn, daß man D_r und D_s als geeignete Mittelwerte über die binären Diffusionskoeffizienten D_{αβ} der Moleküle in den Schwingungszuständen α, β ansieht. Sie hängen aber dann in einer Weise von der Temperatur ab, die sich nur unter ganz speziellen Annahmen über die D_{αβ} (etwa daß für jedes Paar αβ gilt D_{αα} D_{ββ} = D_{αβ}²) in einfacher Weise explizit angeben läßt. Waren alle D_{αβ} sogar einander gleich, so folgte auch hier streng die Beziehung (27), wieder von der Thermodiffusion abgesehen, mit D_r = D₁₂. Wie weit solchen Annahmen eine physikalische Realität zukommen kann, ist eine Frage für sich.

Abschließend kann man wohl sagen, daß die modifizierte Eucken'sche Formel (4) erst dann eine brauchbare Grundlage für die Ausdeutung von gemessenen Wärmeleitfähigkeiten ist, wenn die kinetische Gastheorie der mehratomigen Moleküle imstande sein wird, wenigstens qualitative Aussagen über die relative Größe der Diffusionskoeffizienten und der Thermodiffusionsfaktoren von Molekülen in verschiedenen Anregungszuständen und ihre Temperaturabhängigkeit zu machen. Immerhin zeigt auch die obige Untersuchung, daß der Beitrag der inneren Energie zur Wärmeleitung als eine Diffusion der inneren Energie aufzufassen ist und nicht wie nach der ursprünglichen Eucken'schen Formel (3) unmittelbar mit dem Impulstransport gekoppelt ist.

¹¹ E. U. Franck, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 55, 636 [1951].