

it is instead found that it is not  $\alpha m/\Delta m$  but  $\alpha$ , that is nearly constant when  $m$  increases<sup>3</sup>.

The thermal diffusion factor for the isotope effect in lithium is slightly larger than the smallest factor found for a binary mixture of molten metals (0.10 for

Sn–Bi; cf highest factor 4.10 for Sn–Zn)<sup>6</sup>. A detailed investigation of the parameters that might influence the isotope effect of thermal diffusion in molten metals is in progress in this laboratory.

We are indebted to Mr. M. LÖVENBY for performing the mass analysis. This work has been supported by "Adlerbertska forskningsfonden" and by "Statens råd för atomforskning".

<sup>6</sup> F. R. WINTER and H. G. DRICKAMER, J. Phys. Chem. **59**, 1229 [1955].

## Der Einfluß des thermodynamischen Faktors auf die Aktivierungsenergie der Diffusion \*

Von G. REHAGE und O. ERNST

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. **19 a**, 823–824 [1964]; eingegangen am 23. März 1964)

Der Diffusionskoeffizient nimmt mit steigender Temperatur zu, wobei sein Temperaturverlauf in kondensierten Mischphasen gewöhnlich durch die Beziehung

$$D = D_{\infty} \cdot \exp(-A_D/RT) \quad (1)$$

beschrieben wird.  $D_{\infty}$  ist formal der Diffusionskoeffizient bei unendlich hoher Temperatur,  $A_D$  die Aktivierungsenergie der Diffusion,  $R$  die Gaskonstante und  $T$  die absolute Temperatur. Erhält man beim Auftragen von  $\ln D$  gegen  $1/T$  einen gekrümmten Kurvenverlauf, so sagt man vielfach, die Aktivierungsenergie der Diffusion  $A_D$  hänge von der Temperatur ab. Im folgenden soll der Frage nach der Ursache der Temperaturabhängigkeit von  $A_D$  nachgegangen werden.

Zunächst läßt sich zeigen, daß der Diffusionskoeffizient eine zusammengesetzte Größe ist und aus einem Transportkoeffizienten und dem sogenannten „thermodynamischen Faktor“ besteht. Verwendet man als Transportkoeffizienten die Beweglichkeit  $u$ , so gilt für ein binäres System:

$$D = u_i c_i (\partial \mu_i / \partial c_i)_{T,P}; \quad i = 1, 2. \quad (2)$$

$\mu_i$  ist das chemische Potential der Komponente  $i$  und  $c_i$  die Massenkonzentration (Partialdichte) oder die Molkonzentration. Die Beweglichkeit  $u_i$  ist die relative mittlere Geschwindigkeit der Teilchen der Sorte  $i$ , geteilt durch den negativen Gradienten des chemischen Potentials. Die Bezugsgeschwindigkeit ist dabei die mittlere Volumengeschwindigkeit (Ficksches Bezugssystem).

Der Temperaturverlauf des thermodynamischen Faktors ( $c_i \partial \mu_i / \partial c_i$ ) ist von System zu System verschieden und kann nicht allgemein angegeben werden. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit können wir dagegen durch einen Ansatz in Form der ARRHENIUSschen Gleichung beschreiben, denn die Beweglichkeit ist eine reine Transportgröße. Wenn wir dies tun, folgt aus Gl. (2):

$$D = u_{i\infty} \cdot \exp(-A_u/RT) \cdot c_i \partial \mu_i / \partial c_i. \quad (3)$$

\* Eine umfassendere Darstellung ist in der Dechema-Monographie Bd. 49 in Vorbereitung.

$u_{i\infty}$  ist formal die Beweglichkeit bei unendlich hoher Temperatur und  $A_u$  die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit. In ideal-verdünnten Lösungen, d. h. praktisch in hochverdünnten Lösungen, gilt für den thermodynamischen Faktor des gelösten Stoffes (Komponente 2):  $c_2 \partial \mu_2 / \partial c_2 = RT$ . Damit ergibt sich aus Gl. (3):

$$D = u_{2\infty} RT \cdot \exp(-A_u/RT). \quad (4)$$

In nicht zu großen Temperaturintervallen kann man formal ansetzen:

$$T = a \exp(-b/RT); \quad a, b = \text{const} > 0. \quad (5)$$

Damit erhält man aus Gl. (4):

$$D = u_{2\infty} R a \exp\left(-\frac{A_u + b}{RT}\right). \quad (6)$$

Durch Vergleich mit Gl. (1) findet man:

$$D_{\infty} = u_{2\infty} R a, \quad A_D = A_u + b. \quad (7 \text{ a, b})$$

Die Aktivierungsenergie der Diffusion  $A_D$  enthält also bei ideal verdünnten Lösungen einen Anteil ( $b$ ), der allein der Temperaturabhängigkeit des thermodynamischen Faktors entstammt. Messen wir die Aktivierungsenergien  $A_D$  und  $A_u$  in  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ , so hat  $b$  im Bereich zwischen 20 und 60 °C den Wert 0,6  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Bei einer Aktivierungsenergie  $A_D$  von 2 bzw. 3  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  macht der Anteil  $b$  also 30 bzw. 20% aus.

Bei athermischen Systemen, wozu auch die ideale Mischung zählt, bleibt Gl. (7 b) erhalten;  $\ln D$  ist dann eine lineare Funktion von  $1/T$ . Für  $D_{\infty}$  findet man in diesen Systemen dagegen einen komplizierteren Ausdruck, als in Gl. (7 a) angegeben ist. Insbesondere tritt in  $D_{\infty}$  ein Term auf, der den Quotienten aus dem Molvolumen der Mischung und dem partiellen Molvolumen des Lösungsmittels enthält. Die Temperaturabhängigkeit des Quotienten der beiden Volumina wurde gegenüber derjenigen der Beweglichkeit vernachlässigt. Man darf dies im allgemeinen tun.

Nach thermodynamischen Untersuchungen erwies sich das System Polystyrol–Äthylbenzol näherungsweise als athermisch<sup>1</sup>. Aus gleichzeitig durchgeführten Diffusionsmessungen ergab sich, daß  $\ln D$  in diesem System eine lineare Funktion von  $1/T$  ist<sup>2</sup>.  $A_D$  unterschied sich gemäß Gl. (7 b) von  $A_u$  um den konstanten Betrag von 0,6  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Die ideal-verdünnte, ideale und athermische Lösung sind Sonderfälle. Reale Lösungen unterscheiden sich in ihren Eigenschaften u. U. stark von ihnen.

<sup>1</sup> G. REHAGE, Kolloid-Z. u. Z. Polymere, im Druck.

<sup>2</sup> Dissertation O. ERNST, Aachen 1962.



Im einfachsten nicht-athermischen Fall sind Mischungsenthalpie und Mischungsentropie von Null verschieden, aber temperaturunabhängig. Dann muß Gl. (6) durch zusätzliche temperaturabhängige Faktoren erweitert werden, deren Logarithmen sich aber vielfach in nicht zu großen Temperaturintervallen als lineare Funktionen von  $1/T$  ausdrücken lassen. In diesem Fall ist  $\ln D$  nach wie vor eine lineare Funktion von  $1/T$  und  $A_D$  somit temperaturunabhängig. Gl. (7b) muß aber durch einen oder mehrere konzentrationsabhängige Terme ergänzt werden. Damit ist die Differenz zwischen  $A_D$  und  $A_u$  nicht mehr konstant. Ein solches Verhalten beobachteten wir beim System Polystyrol–Chlorbenzol. Mischungswärme und Mischungsentropie waren im Bereich von 0 bis 50 °C von Null verschieden, aber temperaturunabhängig<sup>3</sup>. Aus Diffusionsmessungen ergab sich, daß  $\ln D$  eine lineare Funktion von  $1/T$  war, der Unterschied zwischen  $A_D$  und  $A_u$  aber von der Konzentration abhing<sup>2</sup>.

Sind Mischungswärme und Mischungsentropie temperaturabhängig, wie es in starkem Maße bei entmischenden Systemen der Fall ist, dann muß Gl. (6) durch einen oder mehrere temperaturabhängige Faktoren ergänzt werden, deren Logarithmen sich im allgemeinen nicht mehr als lineare Funktionen von  $1/T$  darstellen lassen. Die Aktivierungsenergie der Diffusion ist jetzt temperaturabhängig. Ein Beispiel für dieses Verhalten ist nach unseren Untersuchungen das System Polystyrol–Cyclohexan, das unterhalb 27 °C eine Mischungslücke mit oberem kritischem Punkt besitzt<sup>2</sup>.

In den Abb. 1 und 2 ist der Logarithmus des thermodynamischen Faktors bzw. des Diffusionskoeffizienten im System Polystyrol–Cyclohexan als Funktion der reziproken absoluten Temperatur bei zwei verschiedenen Konzentrationen dargestellt ( $y_2$  = Massenbruch des Polymerisats). Bei der niedrigeren Konzentration  $y_2 = 0,01$  ist  $\ln(c_2 \partial \mu_2 / \partial c_2)$  und damit auch  $\ln D$  praktisch noch linear von  $1/T$  abhängig. Bei der höheren Konzentration  $y_2 = 0,15$ , die in der Nähe der kritischen Entmischungskonzentration liegt, ist der Kurvenverlauf in beiden Fällen stark gekrümmt. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Aktivierungsenergie der Diffusion stark zu, verursacht durch den Temperaturverlauf des thermodynamischen Faktors.

Am kritischen Entmischungspunkt muß nach Aussage der Thermodynamik die Größe  $\partial \mu_i / \partial c_i$  verschwinden<sup>4</sup>. Da  $u_i$  nicht unendlich groß werden kann, muß nach Gl. (2) auch der Diffusionskoeffizient am kritischen Punkt gleich Null werden. Dies ist mit Gl. (1) nur verträglich, wenn die Aktivierungsenergie  $A_D$  der Diffusion am kritischen Entmischungspunkt unendlich groß wird. Diffusionsmessungen unmittelbar am kritischen Punkt konnten wir wegen auftretender Trübung nicht ausführen. Wir konnten aber zeigen, daß 2,5° oberhalb der kritischen Temperatur die Aktivierungsenergie  $A_D$  der Diffusion mit 40 kcal·mol<sup>-1</sup> über eine Zehnerpotenz größer ist, als es normalerweise der Fall ist<sup>2</sup>.

Das Ergebnis dieser Untersuchung ist, daß der Temperaturverlauf des thermodynamischen Faktors die Ur-

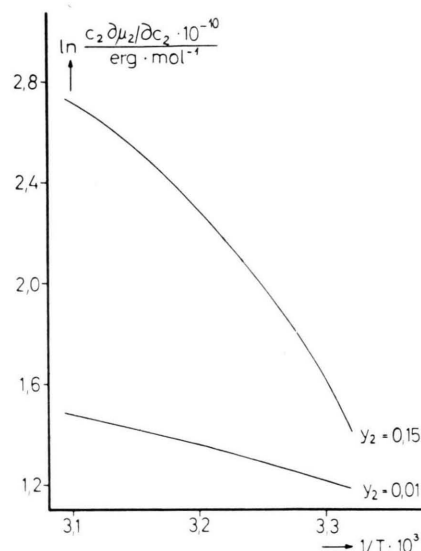


Abb. 1. Logarithmus des thermodynamischen Faktors  $c_2(\partial \mu_2 / \partial c_2)$  als Funktion von  $1/T$  im System Polystyrol–Cyclohexan.  $T$  = absolute Temperatur,  $y_2$  = Massenbruch des Polymerisats.

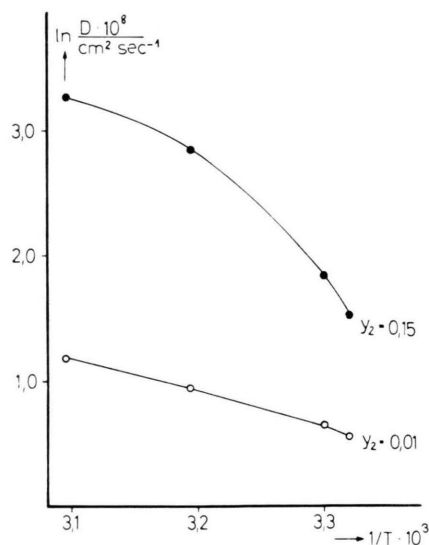


Abb. 2. Logarithmus des Diffusionskoeffizienten  $D$  als Funktion von  $1/T$  im System Polystyrol–Cyclohexan.

sache für eine Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie der Diffusion sein kann.

Unsere Messungen sind an hochmolekularen Lösungen ausgeführt worden. Die hier angestellten Betrachtungen sind aber ganz allgemeiner Natur und gelten damit auch für niedrigmolekulare Systeme.

<sup>4</sup> R. HAASE, Thermodynamik der Mischphasen, Verlag Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956, S. 166 ff.

<sup>3</sup> Diplomarbeit H. J. PALMEN, Aachen 1960.