

Zur phänomenologischen Beschreibung der Thermoosmose Überführungswärme und thermomechanischer Homogeneffekt

P. LÄUGER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

(Z. Naturforschg. 20 a, 1386—1390 [1965]; eingegangen am 2. Juni 1965)

In a membrane separating two identical liquid phases a temperature gradient $\partial T/\partial x$ gives rise not only to a flow of heat but also, in general, to a flow of matter. If, conversely, $(\partial T/\partial x)=0$ and liquid is transported through the membrane under a small mechanical pressure difference, heat is liberated or consumed at the surfaces of the membrane. In the thermodynamic theory of irreversible processes these thermomechanical effects are usually treated by considering the membrane simply as a boundary between two homogenous phases. In the present paper it is shown that, by applying the theory of irreversible processes in continuous media, a somewhat more complete description of the thermomechanical phenomena can be achieved. In this treatment the membrane is considered as a separate phase with continuously varying temperature and pressure. This leads at first to the well-known relation between the heat of transfer and the thermomechanical pressure difference which is also obtained in the theory of the discontinuous system. In addition, the existence of a new thermomechanical heat effect can be predicted which occurs in a phase of constant composition in which a temperature gradient $\partial T/\partial x$ and a flow of matter (Φ_m) are simultaneously present. This thermomechanical heat $\propto \Phi_m (\partial T/\partial x)$ is a direct analogue of the THOMSON heat of thermoelectricity (i. e. the heat liberated by an electric current in a non-isothermal conductor of constant composition). It is further shown that a simple relation exists between the coefficient \propto and the temperature dependence of the heat of transfer.

In der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse unterscheidet man bei der Beschreibung der Transporterscheinungen bekanntlich zwischen „direkten Effekten“ und „Koppelungseffekten“. Ein direkter Effekt ist beispielsweise der Transport von Teilchen unter dem Einfluß eines Konzentrationsgradienten oder der Transport von Wärme, verursacht durch einen Temperaturgradienten. In mancher Hinsicht interessanter sind die Koppelungseffekte, also etwa die Beobachtung, daß der Teilchentransport nicht nur vom Gradienten der Konzentration, sondern auch vom Gradienten der Temperatur abhängen kann. Zusammen mit dem zugehörigen Umkehreffekt (Wärmetransport hervorgerufen durch einen Konzentrationsgradienten) bildet dieser Effekt die Gruppe der sogenannten Thermodiffusions-Erscheinungen, welche durch eine Koppelung zwischen Wärmetransport und Teilchentransport gekennzeichnet sind. Während die Thermodiffusion ziemlich eingehend untersucht worden ist, ist über eine verwandte Klasse von Transportphänomenen noch verhältnismäßig wenig bekannt. Es handelt sich dabei um die Koppelungseffekte zwischen Wärmetransport und Materietransport, welche als *thermoosmotische* oder *thermomechanische* Erscheinungen bezeichnet werden. Sie lassen sich im wesentlichen durch folgenden Grundversuch beschreiben. Eine Membran oder eine poröse Wand stehe auf beiden Seiten in

Kontakt mit derselben reinen Flüssigkeit oder derselben reinen Gas. Beträgt die Temperatur links T , rechts $T + \Delta T$, so beobachtet man bei verschwindender Druckdifferenz neben einem Wärmetransport im allgemeinen auch einen Materietransport durch die Membran, welcher unverändert andauert, solange die Temperaturdifferenz ΔT aufrechterhalten wird. Hält man dagegen die Volumina der Außenphasen konstant, so baut sich bei vorgegebenem ΔT über der Membran eine stationäre Druckdifferenz Δp auf, welche als thermoosmotische oder thermomechanische Druckdifferenz bezeichnet wird und welche für genügend kleine Temperaturdifferenzen ΔT zu Δp proportional ist. Ein thermomechanischer Effekt wurde zuerst an Gasen, später auch an Flüssigkeiten beobachtet¹; er tritt in besonders auffälliger Weise an flüssigem Helium unterhalb des λ -Punktes auf, wo er als FONTAINEN-Effekt bezeichnet wird.

Eine Theorie thermomechanischer Erscheinungen ist bisher nur für spezielle, einfache Modelle angegeben worden². Indessen gelangt man durch Anwendung der Thermodynamik irreversibler Prozesse zu einer makroskopisch-phänomenologischen Theorie der thermomechanischen Effekte, welche eine sehr

¹ R. HAASE, Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, Fortschritte der physikalischen Chemie, Bd. 8, Verlag D. Steinkopff, Darmstadt 1963.

² K. WIRTZ, Z. Naturforschg. 3 a, 380 [1948].



allgemeine Gültigkeit besitzt^{1, 3, 4}. Dabei ist man bisher in der Weise vorgegangen, daß man im System Außenphase 1/Membran/Außenphase 2 die Membran lediglich als Trennfläche angesehen hatte zwischen der in sich homogenen Außenphase 1 (Temperatur T , Druck p) und der in sich homogenen Außenphase 2 (Temperatur $T + \Delta T$, Druck $p + \Delta p$). Die Transportvorgänge in der Membran selbst wurden bei dieser Betrachtungsweise in expliziter Form nicht berücksichtigt. Man gelangt so zu einer einfachen Beziehung zwischen der sogenannten Überführungswärme (siehe unten) und der thermomechanischen Druckdifferenz. In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß ein anderer Weg zu etwas weiter reichenden Aussagen über die thermomechanischen Erscheinungen führt. Wir werden hierbei die Theorie der irreversiblen Prozesse in kontinuierlichen Medien benützen, welche z. B. bei der phänomenologischen Beschreibung der thermoelektrischen Erscheinungen Anwendung gefunden hat. Die Membran wird dabei als gesonderte Phase behandelt, in der Temperatur, Druck und die Massenbrüche der Komponenten stetige Funktionen des Ortes sind. Eine derartige Betrachtungsweise ist insbesondere bei Membranen angebracht, in welchen die durchtrittsfähige Komponente molekular gelöst ist, also etwa bei Gel-Membranen, die aus einer hochpolymeren Matrix gebildet sind, welche mit dem Außenmedium im Quellungsgleichgewicht steht⁵.

Die im folgenden gegebene Darstellung liefert zunächst die erwähnte Beziehung zwischen Überführungswärme und thermomechanischer Druckdifferenz, welche bereits in der Theorie des diskontinuierlichen Systems enthalten ist. Darüber hinaus ergibt sich die Existenz eines weiteren, bisher unbeachteten thermomechanischen Effektes. Dieser besteht in einem Wärmetransport, welcher in einer Phase von homogener stofflicher Zusammensetzung bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Temperaturgradienten und eines Materiestroms auftritt. Dieser „thermomechanische Homogeneffekt“ ist, wie es sich ferner zeigt, durch eine einfache Beziehung mit der Temperaturabhängigkeit der Überführungswärme verknüpft.

Anwendung der Theorie kontinuierlicher Medien

Wir betrachten das folgende System (vgl. Abbildung 1). Ein räumlich fixierter Gel-Block erstreckt

sich von $x=0$ bis $x=L$ und befindet sich an diesen Stellen im Quellungsgleichgewicht mit einer reinen Flüssigkeit.

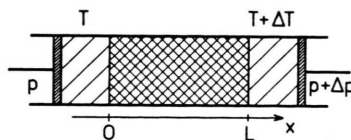


Abb. 1. Gequollener Gel-Block in Kontakt mit dem Quellungsmedium. An den Stellen $x=0$ und $x=L$ sind Wärmebäder der Temperatur T bzw. $T + \Delta T$ angebracht.

Diese Anordnung stellt gewissermaßen einen Ausschnitt aus einer fest eingespannten Membran der Dicke L dar, welche beiderseits mit dem Außenmedium in Kontakt steht. Der Einfachheit halber stellen wir uns die Matrix des Gels als starr vor. An den Stellen $x=0$ und $x=L$ seien Wärmebäder angebracht, welche die linke Außenphase auf der Temperatur T , die rechte Außenphase auf der Temperatur $T + \Delta T$ halten. Im übrigen sei das System adiabatisch abgeschlossen. Ferner werde mit Hilfe von verschiebbaren Stempeln links der Druck p , rechts der Druck $p + \Delta p$ konstant aufrechterhalten. Im Innern des Gels stellt sich dann ein stationärer Temperaturverlauf $T(x)$ und ein stationärer Druckverlauf $p(x)$ ein. Infolge der Temperatur- und Druckgradienten tritt an jeder Stelle x im allgemeinen sowohl ein Energiefluß als auch ein Materiefluß auf. Der Materiefluß J_i wird zweckmäßigerweise definiert als die Anzahl Gramm der Komponente i , welche pro sec durch die mit der lokalen Schwerpunkts-geschwindigkeit v bewegte, senkrecht zur x -Achse orientierte Einheitsfläche in positiver x -Richtung hindurchtritt. Im folgenden beziehen wir $i=1$ auf das Quellungsmittel, $i=2$ auf die Gelmatrix. Ist v_i die Geschwindigkeit von i im Laborsystem, sowie q_i die Partialdichte (= Anzahl Gramm der Komponente i pro cm^3), so gilt wegen $v_2=0$:

$$v \equiv \frac{1}{q} \sum_i q_i v_i = \frac{q_1 v_1}{q}, \quad q \equiv q_1 + q_2, \quad (1)$$

$$J_i = q_i(v_i - v). \quad (2)$$

Ferner bezeichnen wir mit F_i die auf die Masseneinheit der Komponente i in x -Richtung wirkende äußere Kraft, sowie mit μ_i das chemische Potential von i , ebenfalls bezogen auf die Masseneinheit. Für

³ S. R. DeGROOT, Thermodynamics of Irreversible Processes, North Holland Publishing Co., Amsterdam 1951.

⁴ K. G. DENBIGH, The Thermodynamics of the Steady State, John Wiley, New York 1951.

⁵ H. VOELLMY u. P. LÄUGER, in Vorbereitung.

die pro sec in der Volumeneinheit erzeugte Entropie gilt dann die Beziehung ⁶:

$$\sigma_s = J_u \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T} \sum_{i=1,2} J_i \left[F_i - T \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \right]. \quad (3)$$

Hierbei haben wir Terme, welche dem Gradienten dv/dx der Schwerpunktschwindigkeit proportional sind, und welche normalerweise nur eine untergeordnete Rolle spielen, vernachlässigt. Der Energiefluß J_u ist definiert durch die Bilanzgleichung für die spezifische innere Energie u (=innere Energie der Masseneinheit), welche hier die Gestalt annimmt (vgl. Beziehung 4.20 von Ref. ⁶):

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varrho u) = - \frac{\partial}{\partial x} (J_u + v \varrho h) + v \frac{\partial p}{\partial x} + \sum_{i=1,2} J_i F_i \quad (4)$$

(h = spezifische Enthalpie). Im stationären Zustand gilt $\partial(\varrho u)/\partial t = 0$.

Die Beziehung (3) für die Entropieproduktion läßt sich in unserem Fall weiter vereinfachen. Da auf das Quellungsmittel keine äußere Kraft wirkt, ist $F_1 = 0$ zu setzen. Dagegen wirken, da der Gelblock fest eingespannt ist, bei Vorhandensein eines Druckgradienten ($\Delta p \neq 0$) Reaktionskräfte auf die Gelmatrix, so daß im allgemeinen $F_2 \neq 0$. Daß diese Reaktionskräfte einer äußeren Kraft im Sinne von Gl. (3) äquivalent sind, ist leicht einzusehen. Prinzipiell könnte man nämlich die räumliche Fixierung der Gelmatrix auch dadurch aufrechterhalten, daß man die Einspannung sich ersetzt denkt durch ein äußeres Kraftfeld von geeigneter Größe, das selektiv auf die Matrixsubstanz wirkt. Um F_2 zu berechnen, betrachten wir im Inneren des Gels ein Volumenelement, welches durch einen parallel zur x -Achse orientierten Würfel der Kantenlänge 1 gegeben sei. Auf diesem Würfel wirkt einerseits die Druckkraft $-\partial p/\partial x$, andererseits die auf die Matrix ausgeübte Reaktionskraft $\varrho_2 F_2$. Da das Volumenelement als ganzes in Ruhe bleibt, muß die Beziehung gelten

$$\varrho_2 F_2 - \partial p/\partial x = 0. \quad (5)$$

Weiter führen wir den Massefluß Φ_m (in g/cm² sec) des Quellungsmittels relativ zu der im Laborsystem ruhenden Gelmatrix ein:

$$\Phi_m \equiv v_1 \varrho_1. \quad (6)$$

Sodann definieren wir einen neuen Energiefluß Φ_q durch die Gleichung

$$\Phi_q \equiv J_u + (h - h_{10}) \Phi_m. \quad (7)$$

Hierin bedeutet h_{10} die spezifische Enthalpie des reinen Quellungsmittels. h und h_{10} hängen von T und p ab, h außerdem von der Partialdichte ϱ_1 ; für $x < 0$ und $x > L$ gilt natürlich $h = h_{10}$. Nach Einsetzen des Energieflusses Φ_q und unter Berücksichtigung der Beziehungen (1), (2), (5) und (6) erhält die Bilanzgleichung (4) die Gestalt:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varrho u) = - \frac{\partial}{\partial x} (\Phi_q + h_{10} \Phi_m). \quad (4a)$$

Daraus ergibt sich die physikalische Bedeutung von Φ_q : Ist $\Phi_m = 0$ (Außenvolumina konstant gehalten), so bleibt als einziger Beitrag zum Energietransport die Wärmeleitung übrig; Φ_q gibt dann den Wärme fluß an.

Ferner benützen wir die thermodynamischen Relationen

$$\varrho_1 d\mu_1 + \varrho_2 d\mu_2 = -\varrho s dT + dp, \quad (8)$$

$$(\varrho_1/\varrho) \mu_1 + (\varrho_2/\varrho) \mu_2 = h - T s \quad (9)$$

(s = spezifische Entropie). Für hinreichend kleines ΔT und Δp dürfen wir außerdem annehmen, daß das Gel an jeder Stelle x mit reinem Quellungsmittel vom Druck $p(x)$ und der Temperatur $T(x)$ im Gleichgewicht steht. Das chemische Potential μ_1 des Quellungsmittels im Gel ist dann gleich dem chemischen Potential μ_{10} des reinen Quellungsmittels, so daß die Beziehungen gelten

$$\mu_1 = \mu_{10} = h_{10} - T s_{10}, \quad (10)$$

$$d\mu_1 = -s_{10} dT + (1/\varrho_{10}) dp. \quad (11)$$

(s_{10} = spezifische Entropie, ϱ_{10} = Dichte des reinen Quellungsmittels). Bei Verwendung der Beziehungen (1), (2), sowie (5) bis (11) läßt sich nunmehr Gl. (3) auf eine einfachere Form bringen; man erhält

$$\sigma_s = -\Phi_q \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x} - \Phi_m \frac{1}{\varrho_{10} T} \frac{\partial p}{\partial x}. \quad (12)$$

Die Entropieproduktion σ_s setzt sich also zusammen aus Produkten der „Flüsse“ Φ_q und Φ_m mit den zugeordneten „Kräften“

$$X_q \equiv -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad X_m \equiv -\frac{1}{\varrho_{10} T} \frac{\partial p}{\partial x}.$$

Für hinreichend kleine Gradienten $\partial T/\partial x$ und $\partial p/\partial x$ ist es naheliegend, die Abhängigkeit der Flüsse von

⁶ J. MEIXNER u. H. G. REIK, Thermodynamik der irreversiblen Prozesse; Handbuch der Physik (S. FLÜGGE Ed.), Bd. III. 2. Springer, Berlin 1959; Gl. 5.6.

den Kräften durch einen linearen Ansatz zu beschreiben in der Form

$$\Phi_q = \alpha_q X_q + \alpha_{qm} X_m, \quad (13 a)$$

$$\Phi_m = \alpha_{mq} X_q + \alpha_m X_m \quad (13 b)$$

mit der ONSAGERSchen Symmetrie-Relation

$$\alpha_{qm} = \alpha_{mq}. \quad (14)$$

Im Hinblick auf die Anwendungen formen wir das Gleichungssystem (13) noch etwas um, indem wir in Gl. (13 a) X_m mit Hilfe von Gl. (13 b) eliminieren. Dann erhalten wir unter Umbenennung der Koeffizienten:

$$\Phi_q = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} + q^* \Phi_m, \quad (15 a)$$

$$\Phi_m = -\varrho_{10} \vartheta \frac{q^*}{T} \frac{\partial T}{\partial x} - \vartheta \frac{\partial p}{\partial x}. \quad (15 b)$$

Wegen der Symmetrie-Relation (14) treten hier nur noch 3 unabhängige phänomenologische Koeffizienten λ , q^* und ϑ auf. Die Bedeutung der Koeffizienten λ und ϑ ist offensichtlich: λ gibt die Wärmeleitfähigkeit bei verschwindendem Materietransport an, ϑ die mechanische Permeabilität unter isothermen Bedingungen. Die Größe q^* wird als „Überführungswärme“ bezeichnet (siehe unten). Ist im Gel $q^* \neq 0$, so wird, wie Gl. (15 b) zeigt, durch einen Temperaturgradienten $\partial T/\partial x$ bei verschwindendem Druckgefälle ein Transport des Quellungs-mittels relativ zur Gelmatrix hervorgerufen. Im Außenmedium gilt dagegen $q^* = 0$, da in der reinen Flüssigkeit unter der Bedingung $(\partial p/\partial x) = 0$ auch für $(\partial T/\partial x) \neq 0$ Φ_m verschwindet. Für die weitere Diskussion setzen wir Φ_q aus Gl. (15 a) in die Bilanzgleichung (4 a) für ϱu ein. Zuvor definieren wir eine „Überföhrungsentropie“ s^* durch die Beziehung

$$s^* \equiv s_{10} + q^*/T \quad (16)$$

und bezeichnen die Ableitung von s^* nach der Temperatur bei konstantem Druck und konstanter Zusammensetzung mit κ/T :

$$\kappa \equiv T \left(\frac{\partial s^*}{\partial T} \right)_{p, \varrho_i}. \quad (17)$$

Ferner verwenden wir die Beziehung

$$\frac{\partial s^*}{\partial x} = \left(\frac{\partial s^*}{\partial x} \right)_T + \left(\frac{\partial s^*}{\partial T} \right)_{p, \varrho_i} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (18)$$

sowie die thermodynamische Relation

$$dh_{10} = T ds_{10} + \frac{1}{\varrho_{10}} dp. \quad (19)$$

Dann erhält man bei Berücksichtigung von Gl. (15 b):

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\varrho u) = & \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\Phi_m^2}{\varrho_{10} \vartheta} \\ & - \Phi_m T \left(\frac{\partial s^*}{\partial x} \right)_T - \kappa \Phi_m \frac{\partial T}{\partial x}. \end{aligned} \quad (20)$$

Die zeitliche Änderung der inneren Energie ϱu der Volumeneinheit setzt sich somit aus vier verschiedenen Beiträgen zusammen. Der erste Term in Gl. (19) beschreibt den Anteil der Wärmeleitung; unter der Bedingung $\Phi_m = 0$ reduziert sich die Energieänderung auf diesen Anteil allein. Der zweite Term ist proportional zu Φ_m^2/ϑ und stellt die durch Reibung zwischen Flüssigkeit und Matrix dissipierte Energie dar. Die Bedeutung des dritten Terms ergibt sich aus folgendem Experiment. Wir machen das System isotherm und erzeugen mit Hilfe einer kleinen Druckdifferenz Δp einen minimalen Flüssigkeitstransport Φ_m . Da der Beitrag der Reibung quadratisch in Φ_m gegen Null geht, reduziert sich Gl. (19) auf

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\varrho u) \approx & - \Phi_m T \left(\frac{\partial s^*}{\partial x} \right)_T, \\ (\partial T/\partial x = 0, \quad \partial p/\partial x \approx 0). \end{aligned} \quad (20 a)$$

Im Innern des Gels und im Außenmedium verschwindet der Gradient $(\partial s^*/\partial x)_T$ der Überföhrungsentropie, da dort die Zusammensetzung konstant ist und die Druckabhängigkeit von s^* wegen $(\partial p/\partial x) \approx 0$ nicht ins Gewicht fällt. In der Übergangszone zwischen Gel und Außenmedium, welche wir uns durch eine stetige, aber steile Änderung der Partialdichten charakterisiert denken können, ist $(\partial s^*/\partial x)_T$ dagegen im allgemeinen von Null verschieden. Entsprechend wird auf Grund eines Massenflusses Φ_m in der Übergangszone bei $x=0$ die Wärmemenge

$$\dot{Q} = \int \frac{\partial}{\partial t} (\varrho u) dx$$

pro cm^2 und sec freigesetzt, welche an das Wärmebad abzuführen ist, wenn die Temperatur konstant bleiben soll. Die Integration der Gl. (20 a) ist dabei über die Stelle $x=0$ hinweg zu erstrecken. Da im Außenmedium $s^* = s_{10}$, im Innern des Gels $s^* = s_{10} + q^*/T$ ist, gilt

$$\dot{Q} = - \Phi_m T \left(s_{10} + \frac{q^*}{T} - s_{10} \right) = - q^* \Phi_m. \quad (21)$$

q^* ist demnach die Wärmemenge, welche beim isothermen Transport von 1 g Flüssigkeit durch das Gel an der Eintrittsstelle dem dort angebrachten Wärme-

bad entzogen wird⁷. Eine gleich große Wärmemenge wird entsprechend an der Austrittsstelle an das Wärmebad abgegeben.

Legt man in einem zweiten Experiment zwischen $x=L$ und $x=0$ eine Temperaturdifferenz ΔT an und bringt Φ_m zum Verschwinden (Außenvolumina konstant gehalten), so baut sich zwischen den Außenphasen eine stationäre Druckdifferenz Δp auf. Ist ΔT genügend klein, so kann in Gl. (15 b) die Größe $\varrho_{10} q^*/T$ als unabhängig von x angesehen werden. Man erhält dann durch Integration

$$(\Delta p/\Delta T)_{\Phi_m=0} = -\varrho_{10} q^*/T. \quad (22)$$

Dies ist die bekannte Beziehung zwischen der thermomechanischen Druckdifferenz und der Überführungswärme q^* , welche bereits mit Hilfe der Theorie diskontinuierlicher Systeme erhalten wird^{1, 3, 4}, und welche auch aus der Behandlung einfacher Modelle folgt². Ein experimenteller Nachweis ihrer Gültigkeit durch unabhängige Messung von q^* und $(\Delta p/\Delta T)_{\Phi_m=0}$ ist im Falle von flüssigem Helium unterhalb des λ -Punktes gelungen⁸.

Der Term $-\kappa \Phi_m (\partial T/\partial x)$ in Gl. (20) schließlich beschreibt einen Wärmeeffekt, welcher bei gleichzeitiger Anwesenheit eines Temperaturgradienten und eines Materiestromes zu beobachten ist. Im Unterschied zur Überführungswärme, welche in der Grenzfläche Gel – Außenmedium freigesetzt wird, tritt er in homogener Phase auf und soll daher als *thermomechanischer Homogeneffekt* bezeichnet werden. Da Gl. (20) im übrigen nur meßbare Größen enthält, kann der Koeffizient κ experimentell direkt bestimmt werden, z. B. aus dem Temperaturverlauf im stationären Zustand bei vorgegebenem Φ_m . Wegen $(\partial s_{10}/\partial T)_p = c_p/T$ (c_p = spezifische Wärme der reinen Flüssigkeit bei konstantem Druck) leiten wir aus Gl. (16) und (17) die Beziehung ab

$$\kappa = c_p + T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{q^*}{T} \right)_p. \quad (23)$$

Der thermomechanische Homogenkoeffizient κ ist somit auf einfache Weise mit der Temperaturabhängigkeit der Überführungswärme verknüpft.

⁷ Da es sich hierbei um einen Transportprozeß handelt, ist die Überführungswärme q^* im allgemeinen verschieden von der Quellungsenthalpie $h_1 - h_{10}$ (h_1 = partielle spezifische Enthalpie des Quellungsmittels im Gel), welche beim Übergang von 1 g Flüssigkeit in das Gel unter Gleichgewichtsbedingungen aufzuwenden wäre.

Die Gln. (22) und (23) sind Analoga zu den bekannten THOMSONSchen Beziehungen der Thermoelektrizität (siehe z. B. Ref. ¹, p. 387). Gl. (23) entspricht der 1. THOMSONSchen Gleichung, welche den thermoelektrischen Homogeneffekt zur Temperaturabhängigkeit der PELTIER-Wärme in Beziehung setzt, Gl. (22) der 2. THOMSONSchen Gleichung, welche die PELTIER-Wärme mit der differentiellen Thermospannung verknüpft.

Messungen, aus denen Werte von κ direkt zu entnehmen wären, scheinen bisher nicht zu existieren. Dagegen läßt sich κ aus der experimentell bestimmten Temperaturabhängigkeit von q^*/T nach Gl. (23) berechnen. Beim System Polystyrolmembran/Toluol wurde z. B. innerhalb der Fehlergrenzen eine verschwindende Temperaturabhängigkeit von q^*/T gefunden⁵, woraus sich $\kappa \cong c_p \cong 0,4 \text{ cal/g}^{-1} \text{ grad}^{-1}$ ergibt. Temperaturabhängige Werte von q^* und q^*/T lieferten dagegen Messungen von HAASE und STEINERT⁹ an Cellophanmembranen in wäßrigem Milieu.

Obwohl im Vorangegangenen die Anwendbarkeit der Theorie kontinuierlicher Medien vorausgesetzt wurde, ist anzunehmen, daß Gl. (23) auch dann noch näherungsweise gilt, wenn das System Matrix plus permeierende Flüssigkeit keine streng kontinuierliche Phase mehr darstellt. Unter dieser Annahme kann Gl. (23) auf die Beobachtungen an He II (flüssiges Helium unterhalb des λ -Punktes) angewendet werden. Wie zuerst KAPITZA¹⁰ feststellte, wird beim Transport von He II durch sehr feinporeige Kapillarsysteme beim Eintritt in das Kapillarsystem pro g die Wärmemenge $-q^* = T s_{10}$ frei, während beim Austritt eine gleich große Wärmemenge aus der Umgebung aufgenommen wird^{8, 11}. Aus Gl. (23) folgt dann [wegen $(\partial s_{10}/\partial T)_p = c_p/T$], daß

$$\kappa = c_p - T (\partial s_{10}/\partial T)_p = 0. \quad (\text{He II})$$

Beim Transport von He II durch enge Kapillaren sollte demnach der thermomechanische Homogeneffekt verschwinden.

⁸ D. F. BREWER u. D. O. EDWARDS, Proc. Phys. Soc. London **71**, 117 [1958].

⁹ R. HAASE u. C. STEINERT, Z. Phys. Chem. (NF) **21**, 270 [1959].

¹⁰ P. L. KAPITZA, J. Phys. USSR **5**, 59 [1941].

¹¹ siehe auch: K. MENDELSSOHN, Liquid Helium, Handbuch der Physik (S. FLÜGGE Ed.), Bd. 15, Springer, Berlin 1956.