

# Diffusion und Druckdiffusion in Gasen bei hohen Drucken

JOACHIM RICHTER

Institut für Physikalische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. 23 a, 892—897 [1968]; eingegangen am 4. Januar 1968)

Betrachtet werden zwei druckfeste Kammern, die durch eine Kapillare miteinander verbunden sind und mit einem Gasgemisch aus zwei Komponenten verschiedener Konzentration gefüllt sind. Der Konzentrationsunterschied ruft Diffusion hervor, die durch die damit verbundene Schwerpunktsverschiebung und durch den Einfluß der Kapillare mit der Zeit einen Druckunterschied aufbaut. Die dadurch verursachte Druckdiffusion wirkt der Diffusion entgegen. Es wird die Möglichkeit aufgezeigt, den Diffusionskoeffizienten und den Druckdiffusionskoeffizienten aus einem Experiment zu bestimmen. Das Problem wird unter Vorgabe von drei verschiedenen Konzentrationsverteilungen zu Beginn des Versuchs berechnet. Es wird ferner gezeigt, daß unter gewissen Annahmen diese verschiedenen Anfangsbedingungen keinen Einfluß auf das Ergebnis haben. Diffusions-, Druckdiffusionskoeffizient, partielles Molvolumen und Molvolumen der Mischung werden bei der Berechnung als unabhängig von Zusammensetzung und Druck angenommen.

## Einleitung

Eine druckfeste Diffusionszelle enthalte ein Gasgemisch aus zwei Komponenten, z. B. Methan – Butan, welche sich in ihrer Molmasse wesentlich unterscheiden. Die Zelle ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Koordinatensystem, Geometrie und Bezeichnungswiese sind dadurch eindeutig festgelegt.

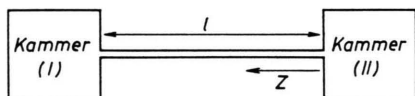


Abb. 1. Schematische Darstellung der Zelle.

Die gesamte Zelle stehe zu Beginn des Versuchs unter einem gleichmäßigen Druck von 100 bis 150 atm. Der hohe Druck wird vorausgesetzt, damit eine meßbare Druckänderung zwischen den Kammern, die durch die Diffusion hervorgerufen wird, gewährleistet ist.

Zu Beginn des Versuchs, d. h. zur Zeit  $t = 0$ , wird zwischen den beiden gleich großen Zellkammern ein bekannter Konzentrationsunterschied für das Gasgemisch vorgegeben. Dieser anfängliche Konzentrationsunterschied soll nur so groß sein, daß der integrale Diffusionskoeffizient dem differentiellen noch gleichgesetzt werden darf. Im folgenden wird das Problem mit drei verschiedenen Anfangskonzentrationsverteilungen durchgerechnet: Die Verteilung sei a) eine Kosinusfunktion, b) eine lineare Funktion und c) eine Stufenfunktion. Dieser Konzentrationsunterschied verursacht nun eine Diffusionsbewegung durch die Kapillare. Durch die damit verbundene Massenschwerpunktsverschiebung und durch den Ein-

fluß der Kapillare, die den Druckausgleich verzögert, wird mit der Zeit ein Druckgradient aufgebaut, der einen Massentransport gegen die Diffusionsrichtung veranlaßt, die sogenannte Druckdiffusion. Diffusion und Druckdiffusion wirken gegeneinander, erreichen vorübergehend einen stationären Zustand, in dem die Diffusionsstromdichte verschwindet, und klingen wieder ab, bis sich Zusammensetzung und Druck in der ganzen Zelle ausgeglichen haben. Diese Transportvorgänge werden mit Hilfe der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse<sup>1</sup> mathematisch beschrieben. Ziel der folgenden Berechnung ist es, Diffusions- und Druckdiffusionskoeffizient in Abhängigkeit von Ort, Zeit und Zusammensetzung darzustellen. Aus der beschriebenen Überlagerung von Diffusion und Druckdiffusion muß sich ein eindeutiger Zusammenhang der beiden entsprechenden Transportkoeffizienten ergeben.

## Grundgleichungen

Betrachten wir ein Volumenelement eines kontinuierlichen Systems, so lautet die lokale Formulierung der allgemeinen Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\operatorname{div}(c_k \mathbf{v}_k) + \sum_r \nu_{kr} w_r. \quad (1)$$

Hierin bedeuten  $c_k$  die Molkonzentration des Stoffes  $k$ ,  $t$  die Zeit,  $\mathbf{v}_k$  die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen der Sorte  $k$ ,  $\nu_{kr}$  den stöchiometrischen Koeffizienten der Teilchenart  $k$  in der chemischen Reaktion  $r$  und  $w_r$  die auf die Volumeneinheit bezo-

<sup>1</sup> R. HAASE, Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1963.



gene Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion  $r$ . Im weiteren seien chemische Reaktionen während der Transporterscheinungen ausgeschlossen. Somit fällt der letzte Term der Gleichung weg.

Führen wir nun in Gl. (1) die Diffusionsstromdichte  ${}_w\mathbf{J}_2$  der Komponente 2 im Fickschen Bezugssystem ein<sup>1</sup>, so spaltet sich der „Massenstrom“  $c_k \mathbf{v}_k$  in einen konvektiven und einen nicht-konvektiven Anteil auf. Für die Mengenz Bilanz ergibt sich dann

$$\partial c_2 / \partial t = -\operatorname{div}(c_2 \mathbf{w}) - \operatorname{div} {}_w\mathbf{J}_2, \quad (2)$$

worin  $\mathbf{w} = \sum_k c_k V_k \mathbf{v}_k$  die mittlere Volumengeschwindigkeit, also die Bezugsgeschwindigkeit im Fickschen Bezugssystem ist. Die Diffusionsstromdichte hat in unserem isothermen binären System die Form

$${}_w\mathbf{J}_2 = -\frac{V_1}{V^2} \left( D \operatorname{grad} x_2 + D_P \frac{\operatorname{grad} P}{P} \right). \quad (3)$$

Durch diese Gleichung werden der *Diffusionskoeffizient*  $D$  und der *Druckdiffusionskoeffizient*  $D_P$  eingeführt. Die weiteren Symbole haben die Bedeutung:  $V_1 = \partial V / \partial n_1$  = partielles Molvolumen der Komponente 1,  $\bar{V}$  = Molvolumen der Mischung,  $x_2$  = Molenbruch der Komponente 2 und  $P$  = Druck.

Eine kurze Zwischenrechnung zeigt nun, unter welchen Voraussetzungen  $\mathbf{w} = 0$  identisch mit der Aussage ist, daß im ganzen System keine Konvektionsbewegungen auftreten. Denn im weiteren wollen wir Konvektion ausschließen, was experimentell leicht sicherzustellen ist. Wir greifen dazu auf Gl. (1) – ohne chemische Reaktionen – zurück, multiplizieren sie mit  $V_k$  und summieren über alle  $k$

$$\sum_k V_k \frac{\partial c_k}{\partial t} = - \sum_k V_k \operatorname{div}(c_k \mathbf{v}_k). \quad (4)$$

Es gilt die Identität

$$\sum_k V_k c_k = 1. \quad (5)$$

Das totale Differential dieser Beziehung lautet

$$\sum_k c_k dV_k + \sum_k V_k dc_k = 0. \quad (6)$$

Nimmt man die  $V_k$  konstant an, d. h. unabhängig vom Ort und damit von Zusammensetzung und Druck, so gilt

$$\sum_k V_k dc_k = 0. \quad (7)$$

Berücksichtigt man Gl. (7) in Gl. (4), so folgt

$$\sum_k V_k \operatorname{div}(c_k \mathbf{v}_k) = 0 \quad (8)$$

und mit den für die  $V_k$  gemachten Annahmen

$$\operatorname{div} \sum_k (c_k V_k \mathbf{v}_k) = 0. \quad (9)$$

Mit der Definition der mittleren Volumengeschwindigkeit bedeutet dies

$$\operatorname{div} \mathbf{w} = 0. \quad (10)$$

Die Bezugsgeschwindigkeit  $\mathbf{w}$  ist also unabhängig vom Ort, d. h.

$$\mathbf{w} = \text{const.} \quad (11)$$

Da es sich bei dem betrachteten System um eine geschlossene Apparatur handelt, ist an deren Enden mit Sicherheit  $\mathbf{w} = 0$ . Daraus ergibt sich, daß  $\mathbf{w}$  im ganzen System Null ist. Die Aussage  $\mathbf{w} = 0$  ist also nur dann mit der Forderung der Konvektionsfreiheit identisch, wenn man die partiellen Molvolumina als unabhängig von Zusammensetzung und Druck betrachten kann.

Mit den oben eingeführten Voraussetzungen – keine chemischen Reaktionen und Konvektionsbewegungen – folgt aus den Gln. (2) und (3) im Fickschen Bezugssystem für den eindimensionalen Fall ( $z$  = Ortskoordinate)

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[ \frac{V_1}{V^2} \left( D \frac{\partial x_2}{\partial z} + D_P \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial z} \right) \right]. \quad (12)$$

Wie  $V_1$  seien auch  $\bar{V}$ ,  $D$  und  $D_P$  unabhängig von Zusammensetzung und Druck<sup>1a</sup>. Mit  $c_2 \bar{V} = x_2 \equiv x$  folgt dann aus Gl. (12)

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{V_1}{V} D \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} + \frac{V_1}{V} \frac{D_P}{P} \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} - \frac{V_1}{V} \frac{D_P}{P^2} \left( \frac{\partial P}{\partial z} \right)^2. \quad (13)$$

Nun wird für alle im folgenden betrachteten Fälle eine Aussage über die Druckverteilung gemacht. Der Druckgradient sei örtlich konstant und beschränke sich in seiner Länge auf die Kapillare. Damit wird  $P$  eine lineare Funktion des Ortes. Diese Annahme ist keine wesentliche Einschränkung der Allgemeinheit, vereinfacht Gl. (13) aber sehr, da die zweite Ableitung des Druckes nach dem Orte nun verschwindet. Aus Gl. (13) wird

$$\frac{\partial x}{\partial t} = b \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} + c f(z, t_i) \quad (14)$$

mit

$$b \equiv \frac{V_1}{V} D, \quad c \equiv -\frac{V_1}{V} D_P \quad \text{und} \quad f(z, t_i) \equiv \frac{1}{P^2} \left( \frac{\partial P}{\partial z} \right)^2. \quad (15)$$

<sup>1a</sup> Es läßt sich an Beispielen zeigen, daß diese Annahmen für bestimmte Konzentrationsbereiche in sich widerspruchsfrei sind.

Die homogene Differentialgleichung lautet

$$\frac{\partial x}{\partial t} = b \frac{\partial^2 x}{\partial z^2} \quad (0 \leq z \leq l). \quad (16)$$

Diese Gleichung ist identisch mit der Wärmeleitungsgleichung. Die Lösung der Wärmeleitungsgleichung ist von CARSLAW und JAEGER<sup>2</sup> angegeben für den Fall, daß der Wärmeausgleich zwischen zwei parallelen Platten stattfindet, eine Anfangstemperaturverteilung vorgegeben ist und die beiden Enden thermisch isoliert sind. Überträgt man diese Angaben auf unser Diffusionsproblem, so findet man für Gl. (16) die Lösung

$$x = \frac{1}{l} \int_0^l \varphi(z) dz \quad (17) \\ + \frac{2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} e^{-b n^2 \pi^2 (t/l^2)} \cos \frac{n \pi z}{l} \int_0^l \varphi(z) \cos \frac{n \pi z}{l} dz.$$

Dabei ist  $l$  die Länge der Kapillare und  $x = \varphi(z)$  die Molenbruchverteilung zur Zeit  $t = 0$ .

### Spezielle homogene Lösungen

Die Lösung (17) der homogenen Differentialgleichung (16) wird nun unter Vorgabe von drei verschiedenen  $\varphi(z)$  bestimmt.

1. Die Molenbruchverteilung in der Kapillare sei kosinusförmig zur Zeit  $t = 0$ , wie in Abb. 2 schematisch dargestellt.

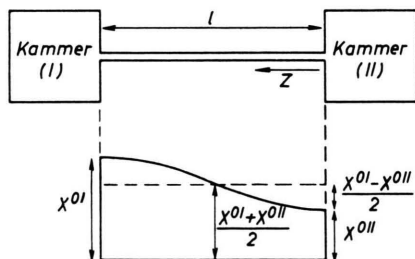


Abb. 2. Schematische Darstellung von  $\varphi_1(z)$ .

Die Anfangsbedingungen lauten

$$t = 0: \quad z = 0 \rightarrow x = x^{0''}, \\ z = l/2 \rightarrow x = \frac{x^{0'} + x^{0''}}{2}, \quad (18) \\ z = l \rightarrow x = x^{0'}.$$

Aus diesen Anfangsbedingungen ergibt sich folgende kosinusförmige Molenbruchverteilung

$$\varphi_1(z) = \frac{x^{0'} + x^{0''}}{2} + \frac{x^{0'} - x^{0''}}{2} \cos \frac{\pi(l-z)}{l}. \quad (19)$$

<sup>2</sup> H. S. CARSLAW u. J. C. JAEGER, Conduction of Heat in Solids, Verlag Oxford University Press, Oxford 1959.

Gl. (19) wird in Gl. (17) eingeführt. Nach Lösung der Integrale

$$\frac{1}{l} \int_0^l \varphi(z) dz = \frac{x^{0'} + x^{0''}}{2} \quad (20)$$

und

$$\int_0^l \varphi_1(z) \cos \frac{n \pi z}{l} dz = - \frac{(x^{0'} - x^{0''}) l}{4} \quad \text{für } n = 1, \quad (21)$$

sowie

$$\int_0^l \varphi_1(z) \cos \frac{n \pi z}{l} dz = 0 \quad \text{für } n \neq 1 \quad (22)$$

lautet die Lösung der Differentialgleichung (16)

$$x = \frac{x^{0'} + x^{0''}}{2} - \frac{x^{0'} - x^{0''}}{2} \cos \frac{\pi z}{l} e^{-b \pi^2 (t/l^2)}. \quad (23)$$

Bei dieser Lösung ist bemerkenswert, daß nur das Integral (21) für  $n = 1$  einen von Null verschiedenen Wert liefert. Dadurch ist die unendliche Reihe in Gl. (17) in diesem Falle im Gegensatz zu den nun folgenden geschlossen darstellbar.

2. Die Molenbruchverteilung in der Kapillare sei linear zur Zeit  $t = 0$ , wie in Abb. 3 schematisch dargestellt.

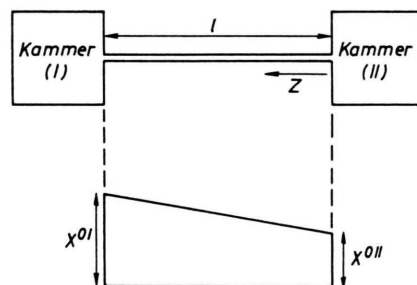


Abb. 3. Schematische Darstellung von  $\varphi_2(z)$ .

Mit den Anfangsbedingungen

$$t = 0: \quad z = 0 \rightarrow x = x^{0''}, \\ z = l \rightarrow x = x^{0'} \quad (24)$$

lautet die Molenbruchverteilung

$$\varphi_2(z) = \frac{x^{0'} - x^{0''}}{l} z + x^{0''}. \quad (25)$$

Gl. (25) wird wieder in Gl. (17) eingeführt. Mit den Integralen

$$\frac{1}{l} \int_0^l \varphi_2(z) dz = \frac{x^{0'} + x^{0''}}{2} \quad (26)$$

und

$$\int_0^l \varphi_2(z) \cos \frac{n\pi z}{l} dz = \frac{l(x^{0'} - x^{0''})}{n^2 \pi^2} [\cos n\pi - 1] \quad (27)$$

folgt dann aus Gl. (17)

$$x = \frac{x^{0'} + x^{0''}}{2} + \frac{2(x^{0'} - x^{0''})}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} e^{-bn^2\pi^2(l/l^2)} \frac{1}{n^2} \cos \frac{n\pi z}{l} [\cos n\pi - 1]. \quad (28)$$

Die Fourier-Reihe dieser Lösung ist nicht geschlossen darstellbar. Die Exponentialfunktion in der Reihe garantiert die gleichmäßige Konvergenz der ganzen Reihe, so daß eine Abschätzung der ersten Glieder sinnvoll ist. Mit Werten aus der Literatur<sup>3</sup> läßt sich eindeutig zeigen, daß das erste Glied ( $n=1$ ) den Wert der Reihe repräsentiert, da das zweite Glied ( $n=2$ ) wegen des Terms  $(\cos n\pi - 1)$  verschwindet und das dritte Glied ( $n=3$ ) nach zehn Prozent der angegebenen Versuchsdauer sich zum ersten wie  $10^{-238}$  zu 1 verhält. Die angenäherte Lösung der Gl. (17) lautet dann mit  $\varphi_2(z)$

$$x = \frac{x^{0'} + x^{0''}}{2} - \frac{4}{\pi^2} (x^{0'} - x^{0''}) \cos \frac{\pi z}{l} e^{-b\pi^2(l/l^2)}. \quad (29)$$

Diese Lösung wird mit Gl. (23) identisch, wenn man  $\pi^2 \approx 8$  setzt. Die Überlegung dazu folgt weiter unten.

3. Die Molenbruchverteilung in der Kapillare sei eine Sprungfunktion zur Zeit  $t=0$ , wie in Abb. 4 schematisch dargestellt.

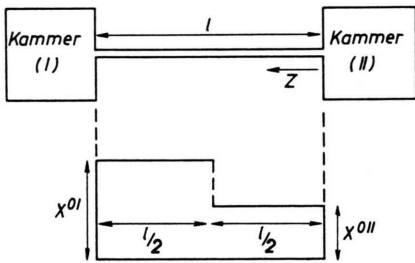


Abb. 4. Schematische Darstellung von  $\varphi_3(z)$ .

Folgende Anfangsbedingungen sind wieder vorgegeben

$$\begin{aligned} t=0: z=0 &\rightarrow x=x^{0''}, \\ z=l &\rightarrow x=x^{0'}. \end{aligned} \quad (30)$$

Damit lautet die Molenbruchverteilung zu Beginn des Versuchs

$$\varphi_3(z) = \begin{cases} x_0'' & \text{für } 0 \leq z \leq l/2 \\ x_0' & \text{für } l/2 \leq z \leq l. \end{cases} \quad (31)$$

Aus Gl. (31) und Gl. (17) folgt nach Berechnung der Integrale

$$\frac{1}{l} \int_0^l \varphi_3(z) dz = \frac{x^{0'} + x^{0''}}{2} \quad (32)$$

und

$$\int_0^l \varphi_3(z) \cos \frac{n\pi z}{l} dz = -\frac{l}{n\pi} \sin \frac{n\pi}{2} (x^{0'} - x^{0''}) \quad (33)$$

die Lösung der Gl. (17) mit  $\varphi_3(z)$

$$x = \frac{x^{0'} + x^{0''}}{2} - \frac{2(x^{0'} - x^{0''})}{\pi} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} e^{-bn^2\pi^2(l/l^2)} \frac{1}{n} \cos \frac{n\pi z}{l} \sin \frac{n\pi}{2}. \quad (34)$$

Auch diese unendliche Reihe ist nicht geschlossen darstellbar. Eine Abschätzung, bei der wegen des Faktors  $\sin(n\pi/2)$  wieder nur die ungeradzahlgigen  $n$  berücksichtigt werden, liefert für die Reihe gleiches Konvergenzverhalten wie für Gl. (28). Mit dem ersten Glied der Fourier-Reihe folgt aus Gl. (34)

$$x = \frac{x^{0'} + x^{0''}}{2} - \frac{2(x^{0'} - x^{0''})}{\pi} \cos \frac{\pi z}{l} e^{-b\pi^2(l/l^2)}. \quad (35)$$

Wie weiter unten gezeigt wird, stimmt auch dieses Ergebnis mit den Lösungen (23) und (29) überein.

### Partikuläre Lösung

Es gilt nun eine partikuläre Lösung der Gl. (14) zu finden. Zunächst wird die Funktion  $f(z, t_i)$  näher bestimmt. Der Druckgradient wurde oben als örtlich konstant vorausgesetzt

$$\partial P / \partial z = a. \quad (36)$$

Daraus folgt mit den Randbedingungen

$$\begin{aligned} z=0 &\rightarrow P=P^{t_i'}, \\ z=l &\rightarrow P=P^{t_i''}, \end{aligned} \quad (37)$$

wobei  $P^{t_i'}$  bzw.  $P^{t_i''}$  den in der Kammer (') bzw. (') zu jedem Zeitpunkt  $t_i$  meßbaren Druck bedeutet, für die Druckverteilung

$$P = a z + P^{t_i''} \quad (38)$$

mit

$$a \equiv \frac{P^{t_i'} - P^{t_i''}}{l}. \quad (39)$$

Die Funktion  $f(z, t_i)$  lautet dann

$$f(z, t_i) = \frac{a^2}{(a z + P^{t_i''})^2}. \quad (40)$$

<sup>3</sup> S. P. S. ANDREW, Chem. Eng. 4, 269 [1955].

Es wird nun die partikuläre Lösung  $x_p$  ermittelt, für die gilt  $\partial x_p / \partial t = 0$ , d. h. die zeitunabhängig ist. Die Störfunktion  $f(z, t_i)$  hängt nur von  $z$  ab und wird zu jedem Zeitpunkt  $t_i$  erneut bestimmt. Bei dieser Bestimmung läßt sich auch das maximale  $\Delta P$  ermitteln, bei dem der Störeinfluß am größten ist. Zum maximalen  $\Delta P$  gehört  $t_{\text{stat}}$ . Zu diesem Zeitpunkt existiert der stationäre Zustand, für den gilt  $\mathbf{J}_i = 0$ . Die für  $\Delta P$  zu erwartende Kurve ist in Abb. 5 angedeutet.

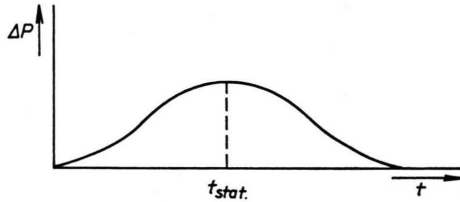


Abb. 5. Zur Erläuterung des stationären Zustands.

Die partikuläre Lösung gilt aber zu jedem Zeitpunkt  $t_i$ , für den  $\Delta P \neq 0$  ist. Experimentell empfehlen sich aber wohl die Messungen um den stationären Zustand.

Mit dem oben Gesagten folgt aus Gl. (14)

$$\frac{d^2 x_p}{dz^2} = - \frac{c}{b} \frac{a^2}{(a z + P t_i'')^2} \quad (41)$$

Die Integration ergibt

$$x_p = \frac{c}{b} \ln \frac{a z + P t_i''}{P^+} + k_1 z + k_2 \quad (42)$$

mit  $P^+ = 1$  atm. Dies ist eine spezielle partikuläre Lösung, die in Verbindung mit der jeweils entsprechenden homogenen Lösung eine Lösung der partiellen Differentialgleichung (14) für unser experimentell vorgegebenes Problem ist, wie im folgenden gezeigt wird.

### Endergebnisse

Für die vorgegebene Molenbruchverteilung  $\varphi_1(z)$  [Gl. (19)] ergibt sich nun folgende Gesamtlösung aus den Gln. (15), (23) und (42)

$$x = \frac{x^{0'} + x^{0''}}{2} - \frac{x^{0'} - x^{0''}}{2} \cos \frac{\pi z}{l} \exp \left\{ - \frac{V_1}{V} D \pi^2 \frac{t}{l^2} \right\} - \frac{D_P}{D} \ln \left( \frac{a z + P t_i''}{P_0} \right). \quad (43)$$

Dies ist die exakte Lösung von Gl. (14), aus der sich die geforderten Anfangs- und Randbedingungen ergeben:

- a)  $t = 0 : z = 0 \rightarrow x = x^{0''}, P^{t_0'} = P^{t_0''} = P_0,$
- b)  $t = 0 : z = \frac{l}{2} \rightarrow x = \frac{x^{0'} + x^{0''}}{2}, P^{t_0'} = P^{t_0''} = P_0,$
- c)  $t = 0 : z = l \rightarrow x = x^{0'}, P^{t_0'} = P^{t_0''} = P_0,$
- d)  $t \rightarrow \infty : z = 0 \rightarrow x = \frac{x^{0'} + x^{0''}}{2}, P^{t_\infty'} = P^{t_\infty''} = P_0,$
- e)  $t \rightarrow \infty : z = l \rightarrow x = \frac{x^{0'} + x^{0''}}{2}, P^{t_\infty'} = P^{t_\infty''} = P_0.$

(44)

Wie oben berichtet, ergeben sich die Randbedingungen des Drucks nicht aus Gl. (43), sondern werden zu den angegebenen Zeiten gemessen.

Für die vorgegebene Molenbruchverteilung  $\varphi_2(z)$  [Gl. (25)] ergibt sich aus den Gln. (15), (29) und (42)

$$x = x^{0''} + \frac{4(x^{0'} - x^{0''})}{\pi^2} \left[ 1 - \cos \frac{\pi z}{l} \exp \left\{ - \frac{V_1}{V} D \pi^2 \frac{t}{l^2} \right\} \right] - \frac{D_P}{D} \ln \left( \frac{a z + P t_i''}{P_0} \right) + \frac{z}{l} (x^{0'} - x^{0''}) \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} \right). \quad (45)$$

Durch die Näherung der Fourier-Reihe in Gl. (28) erklärt sich der Faktor  $(1 - 8/\pi^2)$ . Eine geschlossene Darstellung der Reihe würde diesen Faktor zu Null machen. Es hängt also von der Zahl der berücksichtigten Glieder bei der Berechnung der Reihe ab, wie stark der Faktor gegen Null geht. Setzt man daher näherungsweise  $\pi^2 \approx 8$ , so folgt aus Gl. (45)

$$x = \frac{x^{0'} + x^{0''}}{2} - \frac{x^{0'} - x^{0''}}{2} \cos \frac{\pi z}{l} \exp \left\{ - \frac{V_1}{V} D \pi^2 \frac{t}{l^2} \right\} - \frac{D_P}{D} \ln \left( \frac{a z + P t_i''}{P_0} \right). \quad (46)$$

Dieses Ergebnis stimmt mit der Gl. (43) überein und erfüllt wie diese die Anfangs- und Randbedingungen (44).

Für die vorgegebene Molenbruchverteilung  $\varphi_3(z)$  [Gl. (31)] folgt aus den Gln. (14), (35) und (42)

$$x = x^{0''} + \frac{2(x^{0'} - x^{0''})}{\pi} \left[ 1 - \cos \frac{\pi z}{l} \exp \left\{ - \frac{V_1}{V} D \pi^2 \frac{t}{l^2} \right\} \right] - \frac{D_P}{D} \ln \left( \frac{a z + P t_i''}{P_0} \right) + \frac{z}{l} (x^{0'} - x^{0''}) \left( 1 - \frac{4}{\pi} \right). \quad (47)$$

Die Näherung der nun anders aufgebauten Fourier-Reihe in Gl. (34) ergibt den Faktor  $(1 - 4/\pi)$ . Aus den oben angeführten Gründen kann näherungsweise  $\pi \approx 4$  gesetzt werden. Damit wird aus Gl. (47)

$$x = \frac{x^{0'} + x^{0''}}{2} - \frac{x^{0'} - x^{0''}}{2} \cos \frac{\pi z}{l} \exp \left\{ - \frac{V_1}{V} D \pi^2 \frac{t}{l^2} \right\} - \frac{D_P}{D} \ln \left( \frac{a z + P t_i''}{P_0} \right). \quad (48)$$

Auch dieses Ergebnis stimmt mit der exakten Lösung (43) überein.



Damit ist gezeigt, daß die Art der Molenbruchverteilung zur Zeit  $t=0$  irrelevant ist. Die Unterschiede der Ergebnisse (43), (45) und (47) beruhen allein auf den verschiedenen Näherungen der Fourier-Reihe in Gl. (17).

### Diffusions- und Druckdiffusionskoeffizient

Der Diffusionskoeffizient  $D$  wird aus dem homogenen Anteil der Lösung ermittelt. Das bedeutet, daß die Störfunktion noch keinen Einfluß hat. Dies gilt, solange man  $P^{t_i'} \approx P^{t_i''} \approx P_0$  setzen kann. Da die Versuche immer über sehr viele Stunden laufen<sup>3</sup>, scheint dieser Fall realisierbar zu sein. Ist diese An-

laufzeit zu kurz, so muß am Anfang des Versuchs für Druckausgleich gesorgt werden. Auch dies entspricht dem homogenen Lösungsanteil. Aus der Gl. (23) bzw. (29) bzw. (35) folgt mit den entsprechenden Näherungen für  $\pi$  für den Diffusionskoeffizienten

$$D = \frac{\bar{V} l^2}{V_1 \pi^2 t} \cdot \left[ \ln \frac{x^{0'} - x^{0''}}{2} + \ln \cos \frac{\pi z}{l} - \ln \left( \frac{x^{0'} + x^{0''}}{2} - x \right) \right]. \quad (49)$$

Mit der Kenntnis von  $D$  läßt sich aus der Gl. (43) bzw. (46) bzw. (48) der Druckdiffusionskoeffizient bestimmen

$$D_P = \frac{\left[ \frac{x^{0'} + x^{0''}}{2} - \frac{x^{0'} - x^{0''}}{2} \cos \frac{\pi z}{l} \exp \left\{ -\frac{V_1}{\bar{V}} D \pi^2 \frac{t}{l^2} \right\} - x \right] \cdot D}{\ln \left( \frac{a z + P^{t_i''}}{P_0} \right)}. \quad (50)$$

Dies ist der Zusammenhang zwischen dem Druckdiffusionskoeffizienten und dem Diffusionskoeffizienten, der sich für unser vorgegebenes Problem ergibt, d. h. wenn sich der Diffusion unter den oben angegebenen Bedingungen Druckdiffusion überlagert.

Der generelle Zusammenhang zwischen  $D_P$  und  $D$  lautet<sup>1</sup>

$$\frac{D_P}{D} = \frac{M_1 M_2 P x_1}{M_1 x_1 + M_2 x_2} \left( \frac{V_2}{M_2} - \frac{V_1}{M_1} \right) \frac{1}{(\partial \mu_2 / \partial x_2)_{T,P}}. \quad (51)$$

Herrn Prof. Dr. R. HAASE danke ich für Anregungen und für die kritische Durchsicht der Arbeit.