

## Skript zum Versuch

# F07

## Der Diffusionsthermoeffekt

Dez. 2016

Herausgeber: Institut für Physikalische Chemie

### 1 Aufgabe

Es sind die thermischen Effekte bei der Interdiffusion von zwei Gasen zu untersuchen. Dabei werden Thermodiffusionsfaktoren und Diffusionskoeffizienten verschiedener Gaspaare bestimmt.

### 2 Was man wissen sollte

Transportphänomene, Kräfte und Flüsse, kinetische Gastheorie, Geschwindigkeitsverteilung, Thermoelement (Aufbau und Funktionsweise), Onsagersche Reziprozitätsbeziehung

### 3 Grundlagen

#### 3.1 Einführung in die Thermodynamik irreversibler Prozesse

Die klassische Gleichgewichtsthermodynamik versucht mit Hilfe von Zustandsfunktionen und den entsprechenden Zustandsvariablen stoffliche Systeme zu beschreiben, die sich entweder

- im Gleichgewicht befinden, oder
- deren zeitliche Veränderungen als reversibel aufgefasst werden können.

Beides stellt jedoch einen idealen Grenzfall dar, der weder in der Natur noch im Labor vollständig erreicht werden kann. Die Thermodynamik irreversibler Prozesse erweitert nun den Anwendungsbereich der klassischen Thermodynamik, indem sie versucht, mit den gleichen Zustandsfunktionen und -parametern auch Systeme

- fern des Gleichgewichts, sowie
- deren zeitliche Veränderung zu erfassen.

Hierbei ist es kein trivialer Punkt, das thermodynamische Axiomensystem vollständig auf Nichtgleichgewichtsphänomene zu übertragen. Allerdings konnte mit Hilfe der statistischen Thermodynamik gezeigt werden, dass zumindest einige thermodynamische Definitionen und Beziehungen übertragen werden können, sofern sich das System

- ausreichend nahe am Gleichgewicht befindet, und
- dessen zeitliche Veränderungen ausreichend langsam erfolgen.

Auf diese Fälle wollen wir uns hier beschränken.

Die zentrale Zustandsgröße zur Beschreibung irreversibler Vorgänge ist die Entropie  $S$ , da sie alle irreversiblen Veränderungen erfasst und sie im Gleichgewichtszustand ihren Maximalwert erreicht. Da wir die Abhängigkeit der Entropie von ihren Zustandsparametern (i. d. R.:  $U$ ,  $V$  und  $n$ ) aus der sogenannten Gibbsschen Beziehung

$$TdS = dU + pdV - \sum \mu_i dn_i \quad (1)$$

kennen, lässt sich im Prinzip eine thermodynamische Beschreibung eines irreversiblen Prozesses durch Messung der räumlich und zeitlich veränderlichen Zustandsvariablen ( $U$ ,  $V$  und  $n$ ) erhalten.

Im Gegensatz zu dieser recht formalen thermodynamischen Betrachtung hatte sich historisch eine andere Herangehensweise an irreversible Prozesse entwickelt: Die Beschreibung von Vorgängen mittels sogenannter phänomenologischer linearer Gleichungen. So stellen beispielsweise

- das 1. Ficksche Diffusionsgesetz,
- die Fouriersche Wärmetransportgleichung,
- das Viskositätsgesetz,
- das Ohmsche Gesetz, sowie
- die Reaktionsgleichungen der chemischen Kinetik etc.

ältere Ansätze dar, um einen irreversiblen Prozess als Transport (bzw. Fluss  $J$ ) zu beschreiben, der proportional zu einer Kraft  $F$  ist.

$$J \propto F \quad \text{bzw.} \quad J = K \cdot F \quad (2)$$

Als stoff- bzw. systemspezifische Proportionalitätskonstanten  $K$  erhält man

- den Diffusionskoeffizienten,
- den Wärmeleitungskoeffizienten,
- die Viskosität,
- die elektrische Leitfähigkeit, und
- die kinetischen Geschwindigkeitskonstanten

Diese phänomenologischen Gleichungen, die stets einen linearen Zusammenhang zwischen einer Kraft  $F$  und einem Fluss  $J$  postulieren, lassen sich einerseits mikroskopisch durch Rückgriff auf kinetische Modelle (z. B. kinetische Gastheorie), andererseits aber auch durch eine Einbindung in die Thermodynamik irreversibler Prozesse herleiten. Diese Verknüpfung der phänomenologischen Gleichungen mit dem formalen Ansatz der Thermodynamik ist im Wesentlichen auf Lars Onsager zurückzuführen (Nobelpreis für Chemie 1968) und soll im Folgenden grob skizziert werden, da hierdurch grundlegend neue Einblicke in irreversible Prozesse erhalten werden:

Führt man anstelle der Entropiefunktion  $S(A_i)$  und deren allgemeinen Zustandsparametern  $A_i$  zwei neue Größen  $\sigma$  und  $a_i$  ein, welche die Differenzen zu den Gleichgewichtsgrößen  $S^\circ$  und  $A_i^\circ$  beschreiben,

$$\sigma = S - S^\circ \quad (3)$$

$$a_i = A_i - A_i^\circ \quad (4)$$

so lässt sich die Entropie durch die Funktion  $\sigma(a_0, a_1, a_2, \dots)$  und die zeitliche Änderung der Entropie, d. h. die Entropieproduktion im irreversiblen Prozess, durch

$$\dot{\sigma} = \frac{d\sigma(a_0, a_1, a_2, \dots)}{dt} \quad (5)$$

darstellen.

Betrachtet man nun ausschließlich kleine Abweichungen vom Gleichgewicht, so kann man anstelle der komplizierten analytischen Funktion (1) eine Reihenentwicklung der Entropie  $\sigma$  nach den neuen Zustandsvariablen  $a_i$  um den Gleichgewichtspunkt vornehmen, die nach dem zweiten Glied abgebrochen wird. Die zeitliche Ableitung ergibt dann eine hinreichende Näherung für die Entropieproduktion von Prozessen, die in Gleichgewichtsnähe ablaufen.

Ein wesentliches Ergebnis dieser (hier nicht explizit vollzogenen) Ableitung besteht darin, dass die Entropieproduktion stets als Summe von Produkten aus korrespondierenden Flüssen  $J_i$  und Kräften  $F_i$  dargestellt werden kann:

$$\dot{\sigma} = \sum_i J_i \cdot F_i \quad (6)$$

wobei die Flüsse  $J_i$  als zeitliche Ableitung der einzelnen Zustandsvariablen  $\dot{a}_i$  und die Kräfte  $F_i$  als Restglieder des Summenterms rekonstruiert werden (ohne dass diesen Kräften und Flüssen immer eine anschauliche Bedeutung zukommen muss!<sup>1</sup>). Hierdurch lässt sich nun eine Beziehung zu den klassischen phänomenologischen Gleichungen herstellen, sofern man die Flüsse  $J_i$  als Funktionen der Kräfte  $F_i$  formuliert. Es ergibt sich das verblüffende Ergebnis, dass die einzelnen Flüsse  $J_i$  nicht nur von ihren jeweils korrespondierenden Kräften  $F_i$  abhängen, sondern man ein gekoppeltes System von phänomenologischen Gleichungen erhält, in denen jeder Fluss  $J_i$  linear von jeder Kraft  $F_j$  abhängt:

$$\begin{aligned}
 J_1 &= K_{11}F_1 + K_{12}F_2 + \dots + K_{1n}F_n \\
 J_2 &= K_{21}F_1 + K_{22}F_2 + \dots + K_{2n}F_n \\
 &\vdots \\
 J_n &= K_{n1}F_1 + K_{n2}F_2 + \dots + K_{nn}F_n
 \end{aligned} \tag{7}$$

Dies bedeutet, dass z. B. die zeitliche Änderung der Konzentration ( $J_1$ ) nicht nur vom Konzentrationsgradienten ( $F_1$ ), sondern in einem entsprechenden System auch vom Temperaturgradienten ( $F_2$ ) abhängt und dass umgekehrt ein Wärmestrom ( $J_2$ ) nicht nur vom Temperaturgradienten ( $F_2$ ), sondern auch vom Konzentrationsgradienten ( $F_1$ ) beeinflusst wird.

Bezüglich der phänomenologischen Koeffizienten  $K$  gilt ein Theorem, das die Behandlung solcher gekoppelter Systeme wesentlich vereinfacht: Zwei Koeffizienten  $K_{nm}$  und  $K_{mn}$  haben (unter der Voraussetzung, dass die Flüsse  $J_i$  und Kräfte  $F_i$  als vollständig korrespondierend betrachtet werden) stets den gleichen Wert, so dass die Koeffizientenmatrix symmetrisch ist. Diese sogenannte *Onsagersche Reziprozitätsbeziehung* konnte bisher noch nicht vollständig bewiesen werden, lässt sich aber in einer mikroskopischen Betrachtung unter einer Zusatzannahme auf das Gesetz der mikroskopischen Reversibilität zurückführen.

Der Ansatz von Onsager bindet also die klassischen phänomenologischen Gleichungen in die allgemeine Behandlung der Thermodynamik irreversibler Prozesse ein, zeigt jedoch auch deren Grenzen auf:

1. Die Aufstellung phänomenologischer Gleichungen beschränkt sich auf korrespondierende Flüsse  $J_i$  und Kräfte  $F_i$ .
2. Die Entkopplung unterschiedlicher Flüsse  $J_i$  und Kräfte  $F_i$ , wie sie in den klassischen Gesetzen vorgenommen wurde, erweist sich als grobe Vereinfachung.
3. Der lineare Zusammenhang zwischen Flüssen  $J_i$  und Kräften  $F_i$  stellt ebenfalls nur eine Näherung dar, die nur in der Nähe des Gleichgewichts zulässig ist. Für Prozesse fernab vom Gleichgewicht wurde insbesondere durch Ilya Prigogine eine thermodynamische Behandlung sogenannter nichtlinearer Prozesse entwickelt

---

<sup>1</sup>Siehe dazu Kap. 3.2 bei A. Höpfner

(Nobelpreis für Chemie 1977), die nun auch komplexere chemische und biologische Prozesse erfasst.

### 3.2 Der Diffusionsthermoeffekt

Erscheinungen, bei denen z. B. ein Diffusionsstrom einen Temperaturgradienten oder ein Wärmestrom einen Konzentrationsgradienten offensichtlich *bewirken*, wurden etwa seit Mitte des 19. Jahrhunderts als *Effekte* gesammelt und nach ihren Entdeckern benannt: Dufour-Effekt bzw. Ludwig-Soret-Effekt.<sup>2</sup> Im Rahmen der Thermodynamik irreversibler Prozesse lassen sich alle diese Phänomene als gekoppelte Paare von Flüssen  $J_i$  und Kräften  $F_i$  betrachten, die insgesamt zur Entropieerzeugung beitragen.

Der Diffusionsthermoeffekt, der im Folgenden näher betrachtet wird, beschreibt die Ausbildung eines Temperaturgradienten infolge eines Konzentrationsgradienten in fluiden Phasen. Mit der Onsager-Theorie lässt sich dieses Phänomen dadurch erklären, dass die zum Diffusionsstrom korrespondierende Kraft – hier der Konzentrationsgradient – auch einen Beitrag zum gekoppelten Wärmestrom leistet, wodurch sich schließlich auch ein Temperaturgradient einstellt. Der Effekt lässt sich quantitativ voraussagen, wenn der Wert des entsprechenden phänomenologischen Koeffizienten bekannt ist, welcher wiederum identisch ist mit dem Wert des Koeffizienten des entsprechenden Umkehreffekts im selben System, hier: dem Thermoeffusionseffekt.

Die explizite Herleitung des gekoppelten Systems der phänomenologischen Gleichungen (7) aus dem thermodynamischen Ansatz für die Entropieproduktion (5) für einen realen Prozess erfordert einen größeren mathematischen Aufwand, weshalb hierauf verzichtet wird, zumal diese Gleichungen relativ unanschauliche Flüsse, Kräfte und Koeffizienten enthalten. Stattdessen sollen die phänomenologischen Gleichungen direkt in einer anschaulicheren Form eingeführt werden:

#### Wärmefluss

$$J_Q = \frac{\partial Q_V}{\partial t} = \frac{C_p}{V_m} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \frac{\partial T}{\partial x} + p D \alpha \frac{\partial \gamma}{\partial x} \right) \quad (8)$$

mit:  $Q_V$  Wärmemenge pro Volumen,  $C_p/V_m$  auf das Volumen bezogene Wärmekapazität bei konst. Druck  $p$ ,  $V_m$ : Molvolumen,  $\lambda$ : Wärmeleitfähigkeit,  $D$ : Diffusionskoeffizient,  $\alpha$ : Thermoeffusionsfaktor,  $\gamma$ : Molenbruch.

#### Stofffluss

$$J_n = \frac{\partial \gamma}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D \left( -\frac{\alpha \gamma (1 - \gamma)}{T} \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{\partial \gamma}{\partial x} \right) \quad (9)$$

Der erste Term in der Klammer beschreibt den Stofffluss aufgrund des Temperaturgradienten, der zweite Term den Stofffluss aufgrund des Konzentrationsgradienten.

---

<sup>2</sup>Beispiele für andere gekoppelte Effekte sind: Seebeck-, Peltier- oder Piezzo-Effekt.

Es ist zu beachten, dass in den beiden Gleichungen (8) und (9) ausschließlich der Wärme- und Stofftransport über diffusive Prozesse erfasst wird, andere Transportmechanismen (etwa über Konvektion, turbulente Strömungen, Strahlung etc.) werden nicht berücksichtigt! Außerdem wird vorausgesetzt, dass das System abgeschlossen ist, so dass kein Wärme- und Stoffaustausch mit der Umgebung erfolgen kann!

Auch wenn die übersichtliche Form des Gleichungssystems (7) hier nicht mehr ganz erhalten ist, lässt sich sowohl beim Wärmefluss (8) als auch beim Stoffstrom (9) ein Term für den Temperaturgradienten (links) und ein Term für den Konzentrationsgradienten (rechts) erkennen. Weiterhin sieht man, dass der Koeffizient  $\alpha$  für die gekreuzten Terme aufgrund der Onsager-Beziehung identisch ist.

Die Gleichungen (8) und (9) sind gekoppelte Differentialgleichungen, die zusammen die räumliche und zeitliche Änderung der Temperatur und der Konzentration in einem eindimensionalen System beschreiben, wenn wir von einem Temperatur- oder Konzentrationsgradienten in einer binären Mischung ausgehen. Die Lösung solcher Gleichungssysteme ist i. d. R. nur durch numerische Verfahren zu erhalten. Der wechselseitige Einfluss von Stoff- und Wärmestrom lässt sich jedoch qualitativ diskutieren:

Wenn wir vom vorliegenden Versuchsaufbau (s. u.) ausgehen, bei welchem sich zwei unterschiedliche, aber gleich temperierte Gase zunächst in zwei getrennten Kammern befinden, die durch Öffnen der Trennwand zur Interdiffusion gebracht werden, dann lassen sich folgende Voraussagen treffen:

Aufgrund des großen Konzentrationsgradienten werden sich zu Beginn zunächst ein großer Wärmefluss (rechter Term in (8)) und eine große Stoffstromgeschwindigkeit (rechter Term in (9)) einstellen. Der Wärmefluss erzeugt nun wiederum einen Temperaturgradienten, der den Stoffstrom verlangsamt (linker Term in (9), mit negativem Vorzeichen!), zugleich aber durch Wärmeleitung (linker Term in (8)) wieder abgebaut wird. Im Unterschied zu einer einfachen Diffusion erwarten wir hier also einen verzögerten Diffusionsprozess, der zwischenzeitlich von einer Temperaturdifferenz  $\Delta T$  (zwischen den beiden Kammern) begleitet wird.

Ohne das aufwendige Differenzialgleichungssystem zu lösen, lassen sich die Koeffizienten  $D$  und  $\alpha$  mit einigen groben Näherungen abschätzen, wenn man die Temperaturdifferenz  $\Delta T$  zwischen beiden Kammern während des Diffusionsprozesses aufträgt. Dazu machen wir folgende Vereinfachungen:

- Wir entkoppeln die beiden Gleichungen und betrachten nur die Gleichung für den Wärmefluss (8).
- Wir vernachlässigen den (linken) Wärmeleitungsterm, weil der Temperaturgradient im Vergleich zum Konzentrationsgradient relativ klein ist.
- Wir setzen für die Wärmekapazität  $C_p$  den Mittelwert der Wärmekapazitäten der jeweils verwendeten Gase ein.
- Wir ersetzen den Term  $pV_m$  entsprechend dem idealen Gasgesetz durch  $RT$ .

- Wir schätzen den Diffusionskoeffizienten durch die Zeit  $\Delta t_{max}$ , die bis zum Erreichen der maximalen Temperaturdifferenz  $\Delta T_{max}$  verstreicht, wie folgt ab:

$$D = \frac{(\Delta x)^2}{2 \Delta t_{max}}, \quad (10)$$

- Wir schätzen den Konzentrationsgradienten im Verlauf der Diffusion mit  $\Delta\gamma/\Delta x$  ab, wobei wir für die Änderung des Molenbruchs  $\Delta\gamma = 0,50$  und für  $\Delta x$  den Abstand der beiden Temperaturmessstellen einsetzen (hier:  $\Delta x = 10,6$  cm).

Hierdurch wird die Differentialgleichung (8) in eine einfache Differenzgleichung überführt und man erhält für den Thermodiffusionsfaktor  $\alpha$ :

$$\alpha = \frac{2 C_p \Delta T_{max}}{RT \Delta\gamma} \quad (11)$$

Der Interdiffusionskoeffizient  $D$  wird direkt nach Gleichung (10) abgeschätzt.

### Deutung mithilfe der kinetischen Gastheorie

Abschließend soll eine mikroskopische Deutung des Diffusionsthermoeffekts mit Hilfe eines einfachen gaskinetischen Modells erfolgen: Zunächst müssen wir uns versichern, dass die auftretende Wärmetönung nicht auf die Mischungsenthalpie bzw. auf die Wechselwirkung der realen Gase zurückzuführen ist. Eine einfache Abschätzung der Mischungsenthalpien durch einen van-der-Waals-Ansatz für die getrennten Gase sowie für deren Mischungen zeigt, dass hierdurch lediglich ein Temperatureffekt in der Größenordnung einiger Hundertstel Kelvin zu erwarten ist (vgl. Clusius, 1949). Diesen Effekt können wir daher (im Vergleich zu den experimentellen Temperaturdifferenzen von einigen Kelvin) vernachlässigen und für die mikroskopische Deutung von wechselwirkungsfreien Gasteilchen ausgehen.

Die kinetische Gastheorie beschreibt ein Gas durch ein Modell von Kugeln einer bestimmten Masse, die sich im schwerefreien Raum durch elastische Stöße mit sich und den umgrenzenden Wänden in Bewegung halten. Die Maxwell-Boltzmann-Statistik liefert für dieses System eine Häufigkeitsverteilungsfunktion der kinetischen Energie der Kugeln, die lediglich von der Temperatur, nicht jedoch von der Masse der Kugeln abhängt. Während die Energieverteilung bei einer bestimmten Temperatur unabhängig von der Masse der Gasteilchen ist, gilt dies jedoch nicht für die Geschwindigkeitsverteilung aufgrund der Definition der kinetischen Energie:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m v^2 . \quad (12)$$

Leichte Gasteilchen haben folglich bei gleicher Temperatur eine größere mittlere Geschwindigkeit als schwere Teilchen.

Nun müssen wir auch noch den Impuls betrachten: Besitzen zwei Gase unterschiedlicher Molekülmasse bei der gleichen Temperatur die gleiche mittlere kinetische Energie,

aber unterschiedliche mittlere Geschwindigkeiten, so muss auch ihr Impuls verschieden sein. Die Gasteilchen mit der größeren Masse besitzen einen größeren mittleren Impuls. Pro Zeiteinheit wird jedoch von beiden Gasen der gleiche Impuls auf ein Flächenstück der Wand übertragen, weil die leichten Teilchen schneller sind und daher häufiger auf die Wand stoßen. Dies ist ein zentrales Ergebnis der kinetischen Gastheorie, die aus dem mittleren Impuls pro Zeiteinheit die makroskopische Größe des Gasdrucks ableitet.

Diese Ergebnisse können wir nun auf den Interdiffusionsprozess zweier unterschiedlich schwerer Gase übertragen: Wenn die Trennwand zwischen den beiden Kammern geöffnet wird, begegnen sich unterschiedlich schwere Gasteilchen

$$m_1 \neq m_2 , \quad (13)$$

mit gleicher mittlerer kinetischer Energie (aufgrund der gleichen Temperatur). Der Diffusionsthermoeffekt beruht nun darauf, dass bei einem Stoß zwischen den Gasmolekülen die Impulserhaltung gilt. Dabei wird Impuls von den schweren Teilchen auf die leichteren Teilchen übertragen, was zu einer Erhöhung (Erniedrigung) der mittleren Geschwindigkeit der leichteren (schwereren) Gasteilchen führt. Da die Teilchengeschwindigkeit im Impuls linear ( $mv$ ), in der kinetischen Energie aber quadratisch ( $\frac{1}{2}mv^2$ ) erscheint, kann dem Energieerhaltungssatz nur dadurch Rechnung getragen werden, dass sich das leichtere (schwerere) Gas temporär aufheizt (abkühlt). Das wird durch die wichtige Gleichung der kinetischen Gastheorie beschrieben,

$$\bar{E}_{kin} = \frac{3}{2}k_B T , \quad (14)$$

über die die Beziehung zur makroskopischen Messgröße Temperatur wieder hergestellt werden kann. Die kinetische Gastheorie liefert somit eine mikroskopische Deutung des Diffusionsthermoeffekts – eine Kopplung von Stoff- und Wärmeströmen –, welche durch die Thermodynamik irreversibler Prozesse auf phänomenologischer Ebene gefordert wird.

Die transient auftretende Temperaturdifferenz wird wieder ausgeglichen, wenn der Diffusionsprozess zum Ende gekommen ist. In beiden Kammern liegt dann die homogene Gasmischung vor.

### 3.3 Aufbau

Die Versuchsanordnung, dargestellt in Abbildung 1, besteht aus zwei durch einen Drehschieber getrennten Glaskammern mit je einem Gaseinlass und -auslass sowie je einem Ni-CrNi-Thermoelement. Durch Öffnen des Drehschiebers werden beide Kammern miteinander in Kontakt gebracht und der bei der Diffusion entstehende Temperaturgradient mit Hilfe der Thermoelemente registriert. Die Differenz der beiden gemessenen Thermospannungen wird anschließend um einen Faktor 1000 verstärkt und via Multimeter als  $\Delta T(t)$ -Datensatz in den Rechner eingelesen.

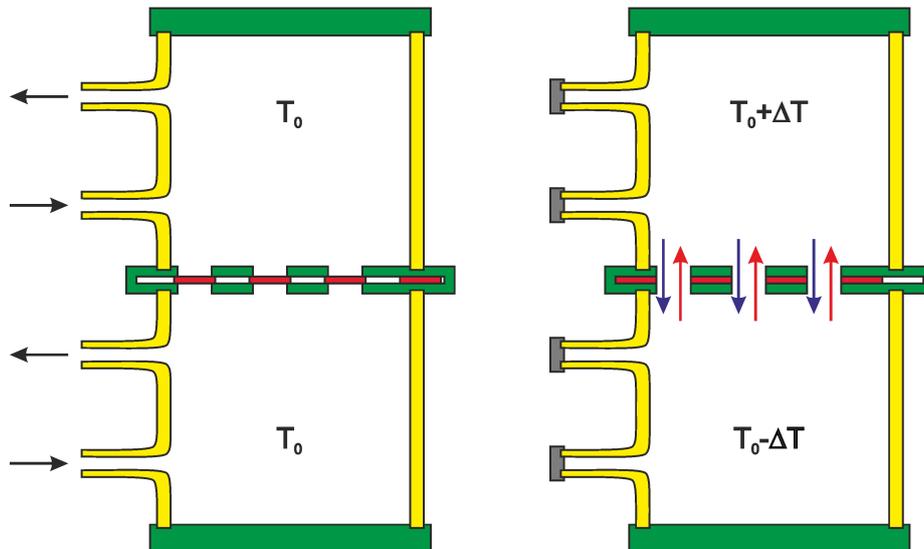


Abbildung 1: Schematischer Aufbau der Gasdiffusionszelle. **Links** ist der Befüllungsvorgang der beiden Kammern mit verschiedenen Gasen dargestellt. Der Schieber ist geschlossen. **Rechts** zeigt eine Situation mit geöffnetem Schieber, nachdem der Spülvorgang beendet wurde. Durch die freigelegten Öffnungen diffundieren die beiden Gase ineinander

## 4 Durchführung

### 4.1 Vorbereitung der Messung

Zu Beginn des Versuchs sind zunächst die notwendigen Druckgasflaschen (Kohlendioxid, Stickstoff und Wasserstoff) aus dem Gasflaschenschrank zu holen, zu sichern (!) und mit den entsprechenden Druckminderer zu versehen. Siehe dazu das Skript *Umgang mit Gasflaschen und Druckminderer* ([www.ipc.kit.edu/18\\_2472.php](http://www.ipc.kit.edu/18_2472.php)). Anschließend ist der Rechner hochzufahren sowie der Verstärker und das Multimeter einzuschalten (Gleichspannung, Messbereich 200 mV).

### 4.2 Einrichten des Messprogramms zur Messung der Temperaturdifferenzen

- Starten Sie das Programm *Cosinus Cosigraph 2*, welches mit einem eigenen Icon auf dem Desktop des Rechners verknüpft ist.
- Ziehen Sie nun mit der linken Maustaste aus dem Fenster *Konfigurationsobjekte* aus der Objektbibliothek das *Gerät* in das rechte leere Fenster.
- Im Fenster *Eigenschaften* müssen Sie nun unter *Model* den Typ des angeschlossenen Digitalmultimeters (*Metex M-4660A*) auswählen (Abb. 2).

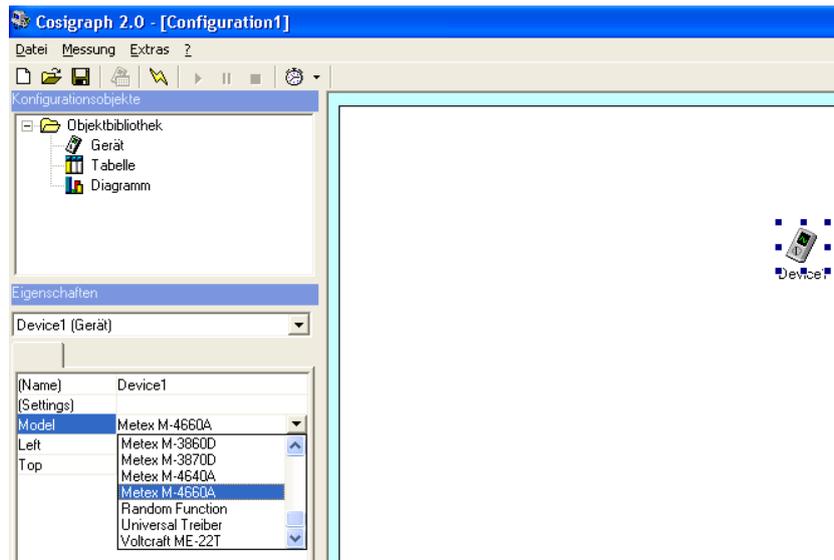


Abbildung 2:

- Aus dem Fenster *Konfigurationsobjekte* werden die beiden Objekte *Tabelle* und *Diagramm* (wie zuvor das *Gerät*) in das rechte Fenster gezogen.
- Nun werden *Tabelle* und *Diagramm* logisch mit dem *Gerät* verknüpft (Abb. 3): Durch Doppelklicken auf *Table2* kann ein weiteres Fenster *Tabellenwerte* geöffnet werden. Alternativ kann die Verknüpfung nach Aktivieren der *Tabelle* mittels Einfachklick im Fenster *Eigenschaften* unter (*Input*) erzeugt werden. Unter *Verfügbare Objekte* befindet sich nun *Device1*, das mit der »-Taste in die rechte Fensterhälfte transferiert werden kann. *OK* schließt den Vorgang ab. *Device1* und *Table2* sind nun mit einem Pfeil verbunden. Die Verknüpfung von *Device1* und *Graph3* erfolgt analog.
- Um eine Messreihe zu starten, muss man zunächst in der Menuleiste unter *Messung* das *Zeitintervall* auf 1 Sekunde einstellen.
- Dann wird im Menüpunkt *Datei* durch *Verbinden* die Verbindung zum Multimeter hergestellt.
- Mit dem Symbol ► startet man die Messung. Durch Doppelklicken auf die Symbole *Device1*, *Table2* und *Graph3* erscheinen Fenster mit dem aktuellen Messwert des Multimeters (Abb. 4).
- Mit dem Symbol ■ wird die Messreihe gestoppt.
- **Achtung!** Vor dem Start einer neuen Messreihe müssen zunächst die vorhandenen Daten der *Table2* exportiert werden – andernfalls gehen alle Messdaten unwiederbringlich verloren!

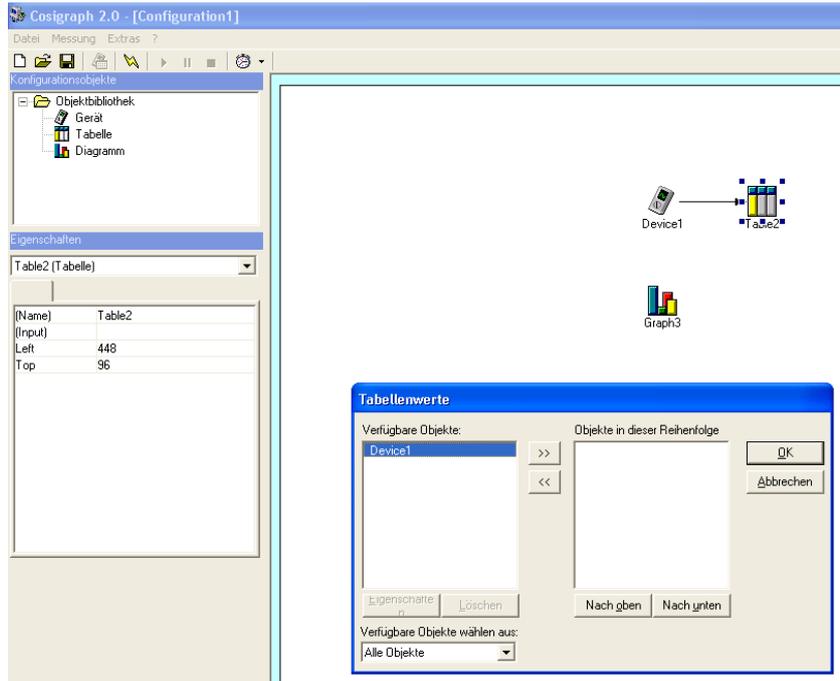


Abbildung 3:

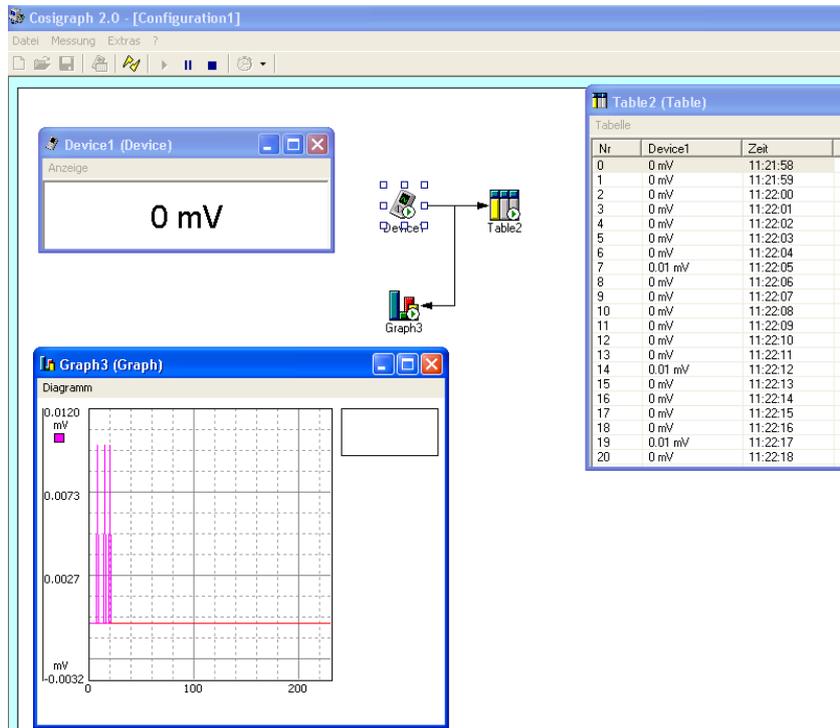


Abbildung 4:

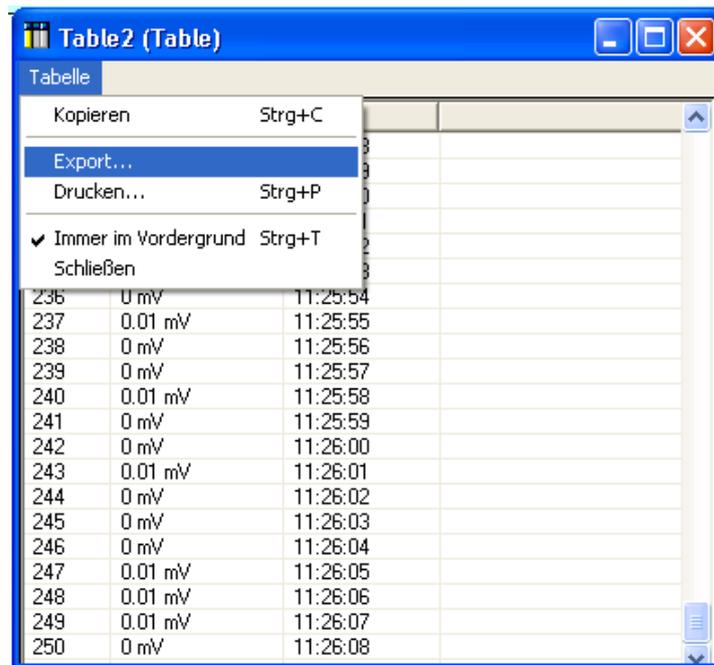


Abbildung 5:

Hierzu muss im Fenster *Table2* unter *Tabelle Export...* ausgewählt werden (Abb. 5). Speichern Sie Ihre Messdaten sowohl als „\*.csv“ als auch als „\*.txt“-Datei im dafür vorgesehenen Ordner.

- Stellen Sie sich die Bildschirmdarstellung so ein, dass Sie den *Graph3* möglichst groß auf dem Bildschirm sehen können.

### 4.3 Durchführung der Messungen

Starten Sie ihre erste Messung. Stoppen und speichern Sie erst ab, wenn Sie ein Gaspaar gemessen haben. So können Sie den vollständigen Vorgang vom Befüllen der Kammern bis zum eigentlichen Diffusionsexperiment verfolgen.

Zum Befüllen der Kammern muss zunächst der Drehschieber geschlossen werden. Danach werden die Kammern mit dem jeweiligen Gas (bei geöffnetem Gaseinlass und -auslass) für ca. 3 bis 5 min eingespült, wobei die Gasströme so eingestellt werden, dass die Schwebekörper-Durchflussmesser mittlere Gasflüsse anzeigen. Regulieren Sie die Höhe der Schwebekörper auf halbe Rohrhöhe ein. Nach dem Spülen der Kammern werden zunächst die Einlasshähne (!) und dann die Auslasshähne geschlossen.

Nun kann die eigentliche Messung stattfinden. Öffnen Sie zu einem definierten Zeitpunkt (siehe *Table2* der Software *Cosinus Cosigraph 2*) vorsichtig den Drehschieber und notieren Sie sich diesen Zeitpunkt! Der Temperaturverlauf wird nun solange aufgezeichnet, bis die Wärmetönung abgeklungen ist (ca. 5 min nach Öffnen des Schiebers).

Das Experiment wird mit jedem der folgenden Gaspaare mindestens zweimal aufgezeichnet:

- a) H<sub>2</sub> oben, CO<sub>2</sub> unten
- b) H<sub>2</sub> oben, CO<sub>2</sub> unten. Der Schieber ist 30 s nach Erreichen des Maximums wieder zu verschließen.
- c) CO<sub>2</sub> oben, H<sub>2</sub> unten
- d) H<sub>2</sub> oben, N<sub>2</sub> unten
- e) N<sub>2</sub> oben, CO<sub>2</sub> unten

## 5 Aufgaben

1. Beschreiben Sie in ihrem Protokoll auf max. drei Seiten die wesentlichen theoretischen Aspekte dieses Versuchs mit eigenen Worten.
2. Suchen Sie zunächst nach Literaturdaten (z. B. im Nachschlagewerk *Landolt-Börnstein* oder bei L. Waldmann für
  - die Wärmekapazität  $C_p$  von Kohlendioxid, Stickstoff und Wasserstoff, sowie
  - die (Inter-)Diffusionskoeffizienten  $D$ , und
  - die Thermodiffusionsfaktoren  $\alpha$  der drei Kombinationsmöglichkeiten der Gase (bei den angegebenen Bedingungen!).

Fassen Sie diese Literaturdaten in einer Tabelle zusammen und vergessen Sie nicht die vollständige Angabe der Quellen.

3. Bestimmen Sie  $\Delta T_{max}$  und  $t_{max}$  für alle Messungen und berechnen Sie hieraus die jeweiligen (Inter-)Diffusionskoeffizienten  $D$  und Thermodiffusionsfaktoren  $\alpha$  (Tabelle!). Bedienen Sie sich hierbei der im Abschnitt 3.2 hergeleiteten Gleichungen und Annahmen. Beachten Sie außerdem, dass die Spannungsdifferenzen  $\Delta U$  der Thermoelemente um einen Faktor 1000 verstärkt wurden. 40 mV entsprechen jetzt 1 K.
4. Schätzen Sie die Reproduzierbarkeit der Messungen durch Vergleich der Ergebnisse der jeweils beiden Einzelmessungen ab. Bestimmen Sie die Abweichungen der beiden Einzelmessungen in Prozent (Tabelle!).
5. Vergleichen Sie Ihre Ergebnisse mit den Literaturdaten in dem Sie  $\frac{D_{exp}}{D_{Lit}}$  und  $\frac{\alpha_{exp}}{\alpha_{Lit}}$  berechnen. Diskutieren Sie ausführlich das Ergebnis: Gehen sie auf mögliche Fehlerquellen (u. a. Bestimmung des Startzeitpunkts  $t_0$ , Empfindlichkeit der Thermoelemente, Wärmeverluste) und die erwartete Größe des Fehlers ein und schlagen sie Maßnahmen zur Verbesserung der Messmethode vor.

6. Interpretieren Sie ihre Werte der (Inter-)Diffusionskoeffizienten und Thermodiffusionsfaktoren  $\alpha$ , die Sie aus den Messungen a, d und e erhalten haben, im Rahmen der kinetischen Gastheorie! Für welche Gaspaare sind  $\alpha$  und  $D$  groß bzw. klein?
7. Deuten Sie sowohl ihre Abklingkurven von Messung b, als auch von Messung c im Vergleich zu Messung a! Zeichnen Sie die Kurven der Messungen a und b, sowie a und c in ein gemeinsames Diagramm. Achten Sie dabei darauf, dass der Zeitpunkt der Schieberöffnung für alle Messungen beim selben Abszissenwert liegt.
8. Skizzieren Sie ein Experiment, bei dem man mit Hilfe des Umkehreffekts (Thermodiffusionseffekt) die Trennung eines binären Gasgemisches bzw. eines Isotopengemisches vornehmen kann. Beschreiben sie weitere (mögliche) praktische Anwendungen von gekoppelten Transportphänomenen.

### **Hinweis**

Bitte halten Sie sich bei der Bearbeitung der Aufgaben an die vorgegebene Reihenfolge! Achten Sie außerdem bei Ihren Angaben auf eine sinnvolle Anzahl signifikanter Stellen sowie auf Vollständigkeit und Korrektheit der Einheiten!

## **6 Literatur**

### **6.1 Thermodynamik irreversibler Prozesse**

- A. Höpfner, *Irreversible Thermodynamik für Chemiker*, Berlin 1977 (Sammlung Göschen, Band 2611),
- S. R. de Groot, *Thermodynamik irreversibler Prozesse*, Mannheim 1960, (BI-Hochschultaschenbücher 18/18a),
- I. Prigogine, *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, Interscience Publ. New York 1967.

### **6.2 Diffusionsthermoeffekt**

- K. Clusius, *Der Diffusionsthermoeffekt als Vorlesungsversuch*, Helv. Phys. Acta **22** (1949) 135.
- L. Waldmann *Die Temperaturerscheinungen bei der Diffusion*, Z. Naturforschg **1** (1946) 59.