

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0117

LOG Titel: 13. Diffusion

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

sich in relativer Ruhe befinden. Die Temperatur wird nun durch den Satz definiert, dass die Energie einer bewegten unendlich kleinen Flüssigkeitsmasse gleich ist ihrer lebendigen Kraft plus der Energie, die sie in der Ruhe bei gleicher Dichtigkeit und gleicher Temperatur haben würde. Es sei ρ die Dichtigkeit, u, v, w die Komponenten der Geschwindigkeit des Flüssigkeitsteilchens an der Stelle (x, y, z) , T die Temperatur daselbst, γ_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen, M eine Konstante der Flüssigkeit, die wir „Dilatationswärme“ nennen können und die das Verhältnis $dQ/d\rho$ bei konstant gehaltener Temperatur bedeutet; dann besteht die Gleichung

$$\begin{aligned} -M \frac{\partial \rho}{\partial t} + \gamma_v \frac{\partial T}{\partial t} = & \frac{1}{\rho} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right\} \\ & + \frac{1}{\rho} \left[\mu \left\{ 2 \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 \right. \right. \\ & \left. \left. + \left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 \right\} - 2\mu' \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 \right], \end{aligned}$$

worin μ, μ' zwei von der Beschaffenheit der Flüssigkeit (Viskosität und Kompressibilität) abhängende Konstanten bedeuten; ist die Flüssigkeit inkompressibel, so verschwindet μ' aus der Gleichung; κ bezeichnet wie sonst die Wärmeleitungsfähigkeit.

An der Grenzfläche, wo zwei Flüssigkeiten, oder eine Flüssigkeit und ein fester Körper sich berühren, müssen Grenzbedingungen durch besondere Voraussetzungen aufgestellt werden; diese bestehen zum Teil aus Annahmen über die Druckkomponenten in den beiden Substanzen und die Art und Weise, wie sie von der relativen Bewegung der beiden Substanzen an der Grenzfläche abhängen. Die Temperaturbedingungen, die an der Grenzfläche zu erfüllen sind, lauten

$$T = T',$$

$$\kappa \frac{\partial T}{\partial n} - \kappa' \frac{\partial T'}{\partial n} = -\lambda \{ (u - u')^2 + (v - v')^2 + (w - w')^2 \},$$

worin λ eine Konstante, welche die sogenannte äussere Reibung misst, und dn ein zur Grenzfläche senkrecht Linienelement bezeichnet. Die Theorie der Wärmeleitung in Gasen hat ihre Stelle in der kinetischen Gastheorie.

13. Diffusion. Wenn sich zwei verschiedene Flüssigkeiten oder Gase in demselben Gefässe befinden, und die beiden Substanzen anfangs getrennt waren, so durchdringen sie sich allmählich, so dass nach theoretisch unendlicher Zeit eine homogene Mischung der beiden Substanzen entstanden ist; dieser Vorgang heisst Diffusion.

Die Theorie der Diffusion zweier Flüssigkeiten, von welchen die

eine etwa eine Salzlösung und die andere das Lösungsmittel ist, hat zuerst *Fick*⁸⁰⁾ durch die Annahme zu begründen gesucht, dass die freie Diffusion (d. h. eine solche, die ohne Scheidewand vor sich geht) nach demselben Gesetz stattfindet, wie die Verbreitung der Wärme in Leitern. Wenn das Gefäß ein cylindrisches ist, mit vertikaler Axe, und die Flüssigkeiten übereinander geschichtet sind, so befinden sie sich in allen Punkten einer Horizontalebene im gleichen Zustand prozentualer Mischung. Es wird angenommen, dass die Salzmenge dS , die in der Zeit dt einen Horizontalschnitt F durchsetzt, proportional mit $F dt$ und mit dem Konzentrationsgefälle $\partial u / \partial x$ an der betreffenden Stelle sei; unter der Konzentration u versteht man dabei die Gewichtsmenge Salz in der Volumeinheit der Lösung; die Koordinate x ist in einem cylindrischen Gefäß parallel der Axe desselben zu messen. Man erhält unter dieser Annahme

$$dS = kF \frac{\partial u}{\partial x} dt,$$

worin die „Diffusionskonstante“ k von der Natur des Salzes und des Lösungsmittels abhängt. Der Salzzuwachs in einer Schicht von der Dicke dx während der Zeit dt wird entsprechend

$$kF \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} dt dx.$$

Da dieser Zuwachs andererseits gleich der zeitlichen Konzentrationsänderung $\frac{\partial u}{\partial t} dt$ multipliziert in das Volumen $F dx$ der Schicht ist, so erhalten wir dieselbe Gleichung wie in der Theorie der linearen Wärmeleitung, nämlich

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}.$$

Die mathematische Behandlung des beschriebenen Diffusionsvorganges ist daher im wesentlichen ähnlich dem der Wärmeleitung; nur sind die Oberflächenbedingungen andere, da sie vom osmotischen Druck abhängen.

Dass der *Fick'sche* Ansatz annähernd richtig ist, hat *H. F. Weber*⁸¹⁾ nachgewiesen. Eine Molekulartheorie der Diffusion, auf dem Begriff des osmotischen Drucks basiert, hat *Nernst*⁸²⁾ aufgestellt. *Maxwell*⁸³⁾ leitete aus der kinetischen Gastheorie ab, dass die freie Diffusion der Gase sich durch dieselbe Differentialgleichung wie bei den Flüssig-

80) Ann. Phys. Chem. 49 (1855), p. 59. Über Diffusion siehe auch *Maxwell's* „Theory of heat“, p. 273.

81) Ann. Phys. Chem. 7 (1879), p. 469, 536.

82) Zeitschr. f. phys. Chemie 2 (1888), p. 611.

83) Phil. Mag. (4) 35 (1868), p. 129, 185.

keiten darstellen lässt; dasselbe hat *Stefan*⁸⁴⁾ auf Grund der Prinzipien der Hydrodynamik gezeigt. Auch hat *Stephan* die Diffusion eines Gases durch eine Flüssigkeit behandelt.

Eine der Wichtigkeit des Gegenstandes angemessene, ausführliche Behandlung der Diffusion muss an dieser Stelle unterbleiben; vgl. dazu den Art. *Van't Hoff* über physikalische Chemie.

II. Physikalischer Teil (Messmethoden).

14. Zweck der Messungen. Mit den ersten Messungen, welche *Biot*, *Fourier* und deren Nachfolger über den Vorgang der Wärmeleitung anstellten, bezweckten ihre Urheber eine Prüfung der formalen Theorie der Wärmeleitung und zugleich eine Orientierung über das Verhalten der verschiedenen Substanzen bei dem Durchgang von Wärme. Dieser doppelte Zweck ist heute nicht mehr in gleicher Weise massgebend.

Die formale Theorie, d. h. die ihr zu Grunde liegende *Biot-Fourier*'sche Voraussetzung über die Proportionalität zwischen Wärmefluss und Temperaturgefälle, ist durch zahlreiche und nach sehr verschiedenen Methoden durchgeführte Versuche in weiten Grenzen sicher gestellt. Auch die mathematische Durchführung ist so weit fortgeschritten, dass die formale Wärmeleitungstheorie als eine in der Hauptsache abgeschlossene Disziplin angesehen werden kann.

Ein erhöhtes Interesse hat dafür der andere Zweck erhalten, in den gemessenen Wärmeleitungskonstanten charakteristische Eigenschaften bestimmter Substanzen zu gewinnen. Während nämlich die formale Wärmeleitungstheorie für den Fortschritt der allgemeinen Physik, d. h. für die Erkenntnis des Zusammenhanges der Erscheinungen nicht direkt, sondern nur als ein allerdings sehr vorzügliches Hilfsmittel Bedeutung hat, sind heute nicht nur für Gase in der kinetischen Theorie, sondern auch für Metalle in der Elektronentheorie Anfänge zu tiefer begründeten Vorstellungen über die Natur der Wärmeströmung enthalten, die ein ausgedehntes und sicheres Zahlenmaterial wünschenswert machen. Für diesen Zweck sind nun die meisten älteren Beobachtungen nicht zu verwenden, weil nur selten die Definition der Substanz ausreichend gegeben ist. Erst in neuester Zeit hat sich herausgestellt, dass die Wärmeleitung der Metalle gegen geringe Beimengungen eine ebensolche Empfindlichkeit zeigt, wie sie für das elektrische Leitvermögen seit den Versuchen *Matthiessen*'s

84) Wien. Ber. 77 (1878), p. 371.