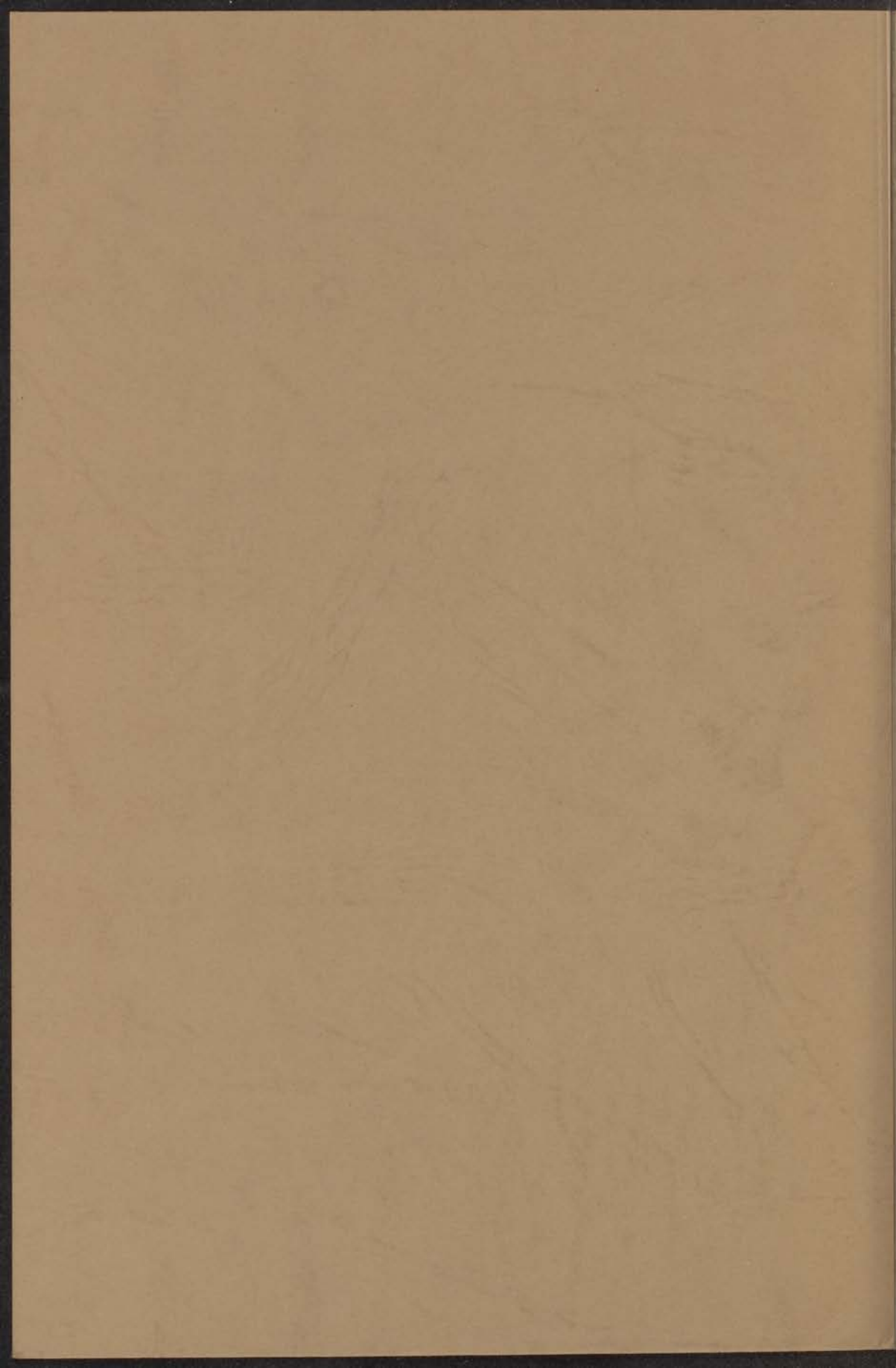


**THERMODIFFUSIE
IN BINAIRE GASMENGSELS**

INSTITUUT BOERHAVIUS
voor theoretische natuurkunde
Nieuwsteeg 16-Leliden-Nederland

H. VAN EE



**THERMODIFFUSIE
IN BINAIRE GASMENGSELS**

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR
IN DE WISKUNDE EN NATUURWETENSCHAPPEN
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG
VAN DE RECTOR MAGNIFICUS DR. J. DANKMEIJER,
HOGLERAAR IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE,
TEN OVERSTAAN VAN EEN COMMISSIE UIT DE
SENAAT TE VERDEDIGEN OP

WOENSDAG 27 APRIL 1966 TE 15 UUR

door

HENRI VAN EE

geboren te 's-Gravenhage in 1926

INSTITUUT LORENTZ
voor theoretische natuurkunde
Nieuwsteeg 18-Leyden-Nederlands

kast dissertaties

DRUKKERIJ J. H. PASMANS, 's-GRAVENHAGE

Promotor: PROF. DR. J. J. M. BEENAKKER

STELLINGEN

I

Gebruik makend van de magnetoweerstand van zuiver gallium kan een warmteschakelaar worden geconstrueerd die in de buurt van 1°K te verkiezen is boven de gebruikelijke supergeleidende schakelaar.

Reed, W.A. en Marcus, J.A., Phys. Rev. 126 (1962) 1298
Zavaritskii, N.V., Sov. Phys. JETP 10 (1960) 1069

II

De sterke invloed van een elektrisch veld op de warmtegeleiding in met KOH verontreinigde KCl kristallen opent een perspectief voor de constructie van een warmteschakelaar.

Sheperd, I. en Feher, G., Phys. Rev. Letters 15 (1965) 194
Leward, W.D., Proc. LT9 Columbus (1964) 1130

III

Voor een magnetische koelmachine verdient het aanbeveling een combinatie van holmium en terbium als koude reservoir te gebruiken.

Kempen, H. van, Miedema, A.R. en Huiskamp, W.J.,
Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden No. 336C;
Phys. 30 (1964) 229

IV

De bewijsvoering die Rafalowicz geeft voor het bestaan van de temperatuurafhankelijke activeringsenergie van ladingsdragers in koolthermometers is niet verantwoord.

Rafalowicz, J., Acta Physica Polonica 28 (1965) 55

V

De door Courtens en Chernow gegeven verklaring voor de afwijkingen tussen de door hen op verschillende wijze bepaalde waarden van de diffusiepotentiaal voor blokkerende contacten in CdS is onjuist.

Courtens, E. en Chernow, F., Appl. Phys. Letters 8, 1 (1966) 3

VI

De bewijskracht van de argumenten die Mason en Monchick aanvoeren ter ondersteuning van hun theorie betreffende de invloed van relaxatieverschijnselen op de warmtegeleiding van gassen is onvoldoende.

Mason, E.A. en Monchick, L., J. Chem. Phys. 36 (1962) 1622

VII

Het verdient aanbeveling bij publicatie van de resultaten van numerieke berekeningen, die met een computer zijn uitgevoerd, niet alleen de naam van de computer te vermelden, maar ook de machinetijd voor het verkrijgen van deze resultaten.

VIII

Bij het berekenen van de contacttijd, contactkrachten en trillingsverschijnselen, die optreden bij de slag van een staafvormige hamer op een soortgelijk aambeeld, kan met goed gevolg gebruik worden gemaakt van de theorie van Sears, uitgebreid door rekening te houden met de absorptie en reflexie eigenschappen van vlakke golven in de gebruikte stoffen.

Sears, J.E., Trans. Camb. Phil. Soc. 21 (1908) 49
Goldsmith, W., Impact, Edward Arnold (Publishers) LTD,
London (1960) 35

IX

Het uitsluitend vermelden van handelsnamen in wetenschappelijke of technische artikelen kan met name voor hen die zich op geografisch grote afstand bevinden van de plaats van herkomst van het betreffende artikel, aanleiding geven tot aanzienlijke verspilling van tijd en geld.

INHOUD

	<p style="font-size: small;">De afhandeling is geschreven door de heer J. J. van der Vliet, geboren te Rotterdam op 10 April 1892.</p>	
Inleiding		3
Hoofdstuk I	Gecombineerd mengsel Het analysemateriaal De nauwkeurigheid van de analyse De afwijking	7 8 10 12 14
Hoofdstuk II	Metingen van de transportcoëfficiënt van de theemodificatie in het systeem H_2 , H_2 , H_2 en H_2 Inleiding Het theemodificatieproces Bepaling van de te gebruiken gasen Afschikking van H_2 en D_2 Het effect van de theemodificatie op de verplaatsing van de theemodificatie De afwijking van de theemodificatie op de verplaatsing van de theemodificatie De afwijking van de theemodificatie op de verplaatsing van de theemodificatie	20 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32
Hoofdstuk III	Discussie van de resultaten Inleiding Verschillende theemodificaties Formules voor de verplaatsing van de theemodificatie op de verplaatsing van de theemodificatie	33 34 35 36 37
	Aan mijn ouders Aan Riet	38 39

INHOUD

Inleiding	7
Hoofdstuk I Gasanalyses	9
Inleiding	9
Het analysetoestel	10
De nauwkeurigheid van de analyse	13
De ijking	17
Hoofdstuk II Metingen van de temperatuurafhankelijkheid van de thermodiffusie in binaire mengsels van He, D ₂ , HD en H ₂	20
Inleiding	20
Het thermodiffusietoestel	21
Bereiding van de te gebruiken gassen	22
Rectificatie van HD en D ₂	23
Beschrijving van de thermodiffusieproeven	25
Uitkomsten van de metingen	29
Bepaling van de thermodiffusiefactor uit metingen van de concentratieverschuiving	32
Numerieke uitwerking van de meetresultaten van het systeem He-H ₂	37
Uitkomsten van de thermodiffusiefactor	39
Hoofdstuk III Discussie van de resultaten	43
Inleiding	43
Verschillende molecuulmodellen	43
Formules voor de viscositeitscoëfficiënt en de thermodiffusiefactor volgens verschillende benaderingen	44
De quantummechanische invloed op de thermodiffusiefactor	48
Het bepalen van quanteuze botsingsintegralen uit experimentele gegevens	49
Vergelijking van de uitkomsten der metingen aan D ₂ -He mengsels met de theorie	52
Vergelijking van de uitkomsten der metingen aan He-H ₂ mengsels met de theorie	57

	Vergelijking van de uitkomsten der metingen aan de systemen D_2 -HD, D_2 -H ₂ en HD-H ₂ met de theorie	63
Hoofdstuk IV	Thermodiffusiemetingen bij hogere drukken	72
	Inleiding	72
	Beschrijving van het toestel	73
	Beschrijving van de proeven	75
	Uitkomsten van de metingen	76
	Beknopt overzicht van de theorie	90
	Vergelijking van de uitkomsten der metingen met de theorie	93
Literatuur		100
Summary		102

INLEIDING

Indien in een gasmengsel een temperatuurgradient bestaat, veroorzaakt dit een ontmenging in het mengsel. Dit verschijnsel, genaamd thermodiffusie, werd eerst theoretisch voorspeld uit de algemene kinetische gastheorie, die in de jaren 1911-1917 ontwikkeld is door Enskog (Ens 11) en Chapman (Cha 12). Experimentele bevestiging van dit resultaat gaven Chapman en Dootson (Cha 17) in het jaar 1917. Voor een overzicht der gegevens op het gebied van de thermodiffusie tot 1952 zij o.a. verwezen naar literatuur van de hand van Grew (Gre 52). Van meer recente datum is een soortgelijk werk van Mason (Mas 65). De thermodiffusie is zowel praktisch als theoretisch van belang. Praktisch, omdat het de mogelijkheid biedt om isotopen vrijwel volledig te scheiden. Het eerst is een technisch bruikbare methode ontwikkeld door Clusius en Dickel (Clu 38) in 1938. Bij hun experimenten werd door een gunstige combinatie van thermodiffusie en convectiestroming bij verschillende mengsels een vrijwel volledige ontmenging verkregen. Theoretisch is de thermodiffusie vooral interessant, omdat dit verschijnsel gegevens verschaft over de wisselwerking tussen ongelijke moleculen in de gastoestand (Cha 39).

In dit proefschrift wordt een bijdrage geleverd tot het onderzoek van de thermodiffusie in binaire gasmengsels. Zowel de temperatuurafhankelijkheid als de drukafhankelijkheid zijn onderzocht. Aangezien bij deze proeven de samenstelling van het gas nauwkeurig bepaald moet worden, bespreken we in hoofdstuk I eerst de gasanalyses. In hoofdstuk II wordt het toestel besproken alsmede de metingen ter bepaling van de temperatuurafhankelijkheid der thermodiffusie bij lage druk. In hoofdstuk III worden de meetresultaten uit hoofdstuk II vergeleken met de uitkomsten van de theorie. Tenslotte worden in hoofdstuk IV de experimenten beschreven, die uitgevoerd zijn ter bepaling van de drukafhankelijkheid van de thermodiffusie in het gebied van 0 tot 20 atm bij verschillende temperaturen beneden 300°K. Ook hiervan worden de resultaten vergeleken met de bestaande theorie.

HOOFDSTUK I

GASANALYSES

Inleiding

Voor het analyseren van de samenstelling van binaire gasmengsels kan men in principe gebruik maken van iedere eigenschap, die voldoende sterk afhangt van de concentratie. De eisen die we stellen aan de analysemethode zijn

1. dat een groot scheidend vermogen bereikt kan worden
2. dat de toepassing ervan niet veel tijd vergt
3. dat de methode niet slechts te gebruiken is voor speciale gevallen, maar toe te passen op een grote groep van mengsels
4. dat slechts een geringe hoeveelheid gas nodig is.

Teneinde de thermodiffusie te kunnen onderzoeken stelden we ons ten doel bij de analyse een zodanige nauwkeurigheid te bereiken dat het scheidend vermogen van de orde van grootte van 0,01% is. We bespreken in het kort de mogelijkheden die de navolgende analysemethoden bieden.

a. *Dichtheid*. Kiest men de dichtheid als grootte om gasanalyses te verrichten, dan komt de bepalingsmethode neer op het wegen van gassen bij een bepaalde temperatuur en druk. In ons geval is deze methode niet toe te passen omdat er als gevolg van de keuze en uitvoering van het thermodiffusietoestel niet voldoende gas hiervoor beschikbaar komt.

b. *Viscositeit*. Gebruik maken van de viscositeit geeft resultaten die niet beter zijn dan 0,5% (Rie 61). Ofschoon de methode te gebruiken is voor het analyseren van vele gasmengsels, voor ons onderzoek van de thermodiffusie is het scheidend vermogen echter toch te gering.

c. *Massaspectrometer*. Ook analyses met een massaspectrometer geven in het algemeen resultaten, die niet de vereiste nauwkeurigheid hebben.

d. *Interferometer*. De analysemethode met behulp van de interferometer vereist een lange lichtweg door het gas om de gevoeligheid groot genoeg te doen zijn. Hiervoor is een grote hoeveelheid gas nodig, die in ons geval niet beschikbaar is.

e. *Warmtegeleiding*. De analysemethode met behulp van warmtegeleiding voldoet het meest aan de vier in het begin van dit hoofdstuk gestelde eisen. Er is daarom besloten een warmtegeleidingscel te ontwikkelen volgens de grondvorm van Daynes (Day 20). Hij ontwikkelde

een warmtegeleidingscel, waarbij hij gebruik maakte van platina spiraaltjes als temperatuurgevoelige elementen. Teneinde een nog grotere gevoeligheid te kunnen bereiken gebruikten wij halfgeleidende weerstanden, die een factor 10 hogere temperatuurscoëfficiënt hebben. Deze weerstanden zijn opgenomen in een wheatstonebrug met een recorder als nulelement. Naarmate de analysenauwkeurigheid werd opgevoerd, moest ook meer aandacht worden besteed aan de zuivering van de te onderzoeken gasmonsters. De problemen die daarmee samenhangen zullen bij de beschrijving van het analysetoestel uitvoerig worden besproken.

Het analysetoestel

Het toestel waarmee de samenstelling der gasmengsels is bepaald, is in fig. 1 getekend. Het gas dat geanalyseerd moet worden bevindt zich in de voorraadbol B. Het toestel zelf bestaat uit drie delen:

- a. Het zuiveringstoestel Z
- b. De manometer M gevuld met olie van lage dampspanning
- c. De meetcel C.

ad a. Het zuiveringstoestel heeft als essentieel onderdeel een gespiraliseerde kopercapillair van 3 meter lengte met een inwendige diameter van 1 millimeter, die kan worden gekoeld in vloeibare lucht of waterstof. De gassen, die langzaam door de spiraal gestroomd zijn, bevatten geen waterdamp of olieresten meer, terwijl bij het koelen met waterstof ook de lucht in vaste vorm in het capillair is achtergebleven. Om volledige zuivering te bereiken, moeten de gassen langzaam door de spiraal stromen. De stroomsnelheid kan worden gecontroleerd met de verklikkermanometer V, waarvan de aanwijzing een maat geeft voor de stroomsnelheid. Bij het vullen van de meetcel C moet men er voor zorgen, dat het te onderzoeken gasmengsel in de spiraal voortdurend blijft stromen. Er treedt anders bij het grote temperatuurverschil een ontmenging op in de toevoerleiding ten gevolge van thermodiffusie. Hierdoor kan het mengsel dat onderzocht wordt in de analysecel een iets andere samenstelling krijgen dan het mengsel in de voorraadbol.

ad b. Aangezien men gewoonlijk slechts de beschikking heeft over betrekkelijk kleine hoeveelheden gas, moeten de analyses vaak worden verricht bij een vuldruk in de meetcel van enkele tientallen millimeters kwik. Bij deze lage drukken blijkt echter de hoeveelheid warmte, die door het gas wordt getransporteerd, niet meer onafhankelijk te zijn van de druk, zodat de vuldruk nauwkeurig dient te worden

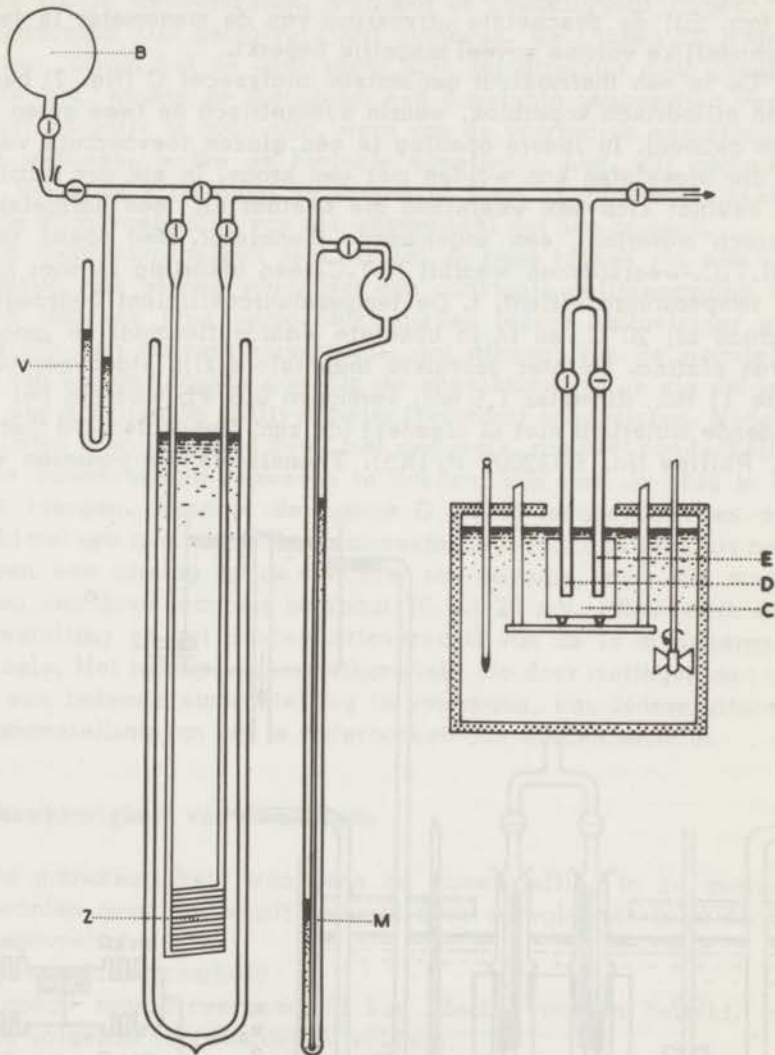


Fig. 1. Het analysetoestel.

bepaald. Om dit te bereiken is de 750 mm lange manometer M gevuld met olie. De dichtheid van deze olie, octoil-S, bedraagt $0,913 \text{ g cm}^{-3}$ bij 25°C , terwijl de dampspanning bij kamertemperatuur lager is dan 10^{-7} torr. Bij de geschetste uitvoering van de manometer is tevens het schadelijke volume zoveel mogelijk beperkt.

ad c. De in een thermostaat geplaatste analysecel C (fig. 2) bestaat uit een cilindrisch koperblok, waarin symmetrisch de twee gaten D en E zijn geboord. In iedere opening is een glazen toevoerbuis vastgelakt, die afgesloten kan worden met een kraan. In elk der ruimten D en E bevindt zich een weerstand die bestaat uit een halfgeleidend keramisch materiaal, een zogenaamde thermistor. Men noemt ze ook wel N.T.C.-weerstanden waarbij N.T.C. een afkorting is voor negatieve temperatuurcoëfficiënt. t. De temperatuurcoëfficiënt bedraagt -4% per graad bij 20°C , en is in absolute waarde tienmaal zo groot als die van platina. De hier gebruikte thermistors zijn staafweerstand (lengte 11 mm, diameter 1,5 mm, vermogen 0,6 W), waarvan het halfgeleidende materiaal niet is afgedekt (de zgn. "uncoated rod thermistors", Philips No. B832007 P/1K5). Thermistors die voorzien waren

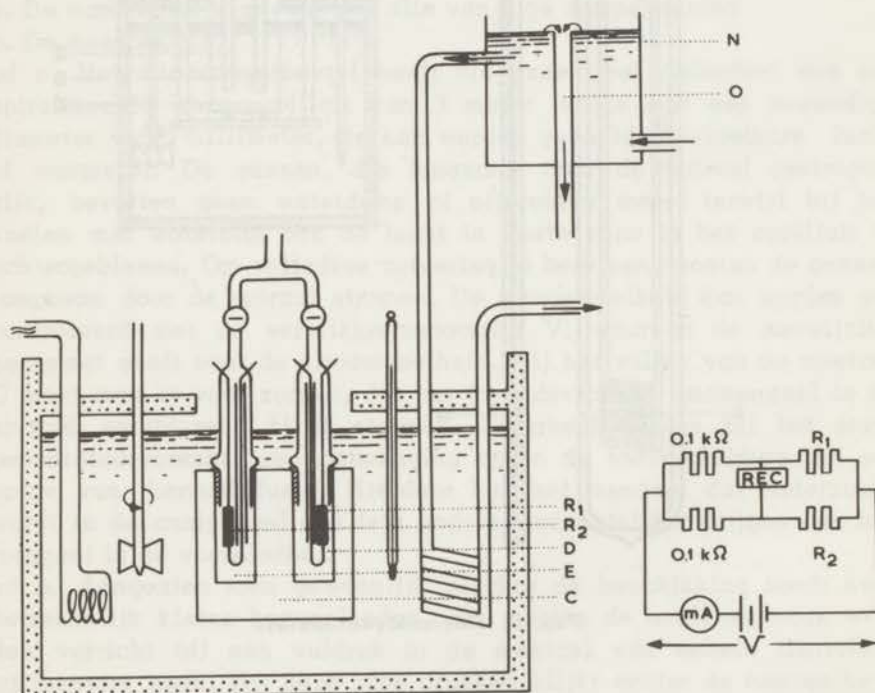


Fig. 2. De analysecel.

van een beschermend laagje (de gecoate exemplaren), zijn voor ons doel minder geschikt, daar de afdekking de warmtestroom door het gas sterk vermindert. Een belangrijk deel van de warmteafgifte heeft dan plaats via de toevoerdraden, waardoor de gevoeligheid afneemt. Deze toevoerdraden zijn geïsoleerd met glaskous. We hebben dit materiaal gekozen, omdat het de analysecel niet verontreinigt door gasafgifte. Om de tijd, waarin de thermistor een constante temperatuur verkrijgt zo kort mogelijk te doen zijn, werd van de voorradige weerstanden de soort gekozen, welke de kleinste afmetingen had. Bij gebruik van deze thermistors bedraagt de insteltijd 5 tot 15 minuten, afhankelijk van de warmtegeleiding van het gasmengsel dat hen omgeeft.

De thermistors maken deel uit van de twee takken van een wheatstonebrug, die gevoed wordt met een constante gelijkspanning V . De stroom door de brug veroorzaakt tussen iedere halfgeleider en het koperblok een temperatuurverschil, dat afhangt van de warmtegeleiding van het omringende gas. Op de wheatstonebrug is als nul-instrument een schrijvende millivoltmeter (recorder) aangesloten. Nadat men de ruimten D en E gevuld heeft met mengsels, die niet noodzakelijk de zelfde samenstelling behoeven te hebben, kan men de brug in evenwicht brengen. Wanneer de ruimte D wordt leeggepompt en daarna gevuld met een gas van andere samenstelling, raakt de brug uit balans, hetgeen een uitslag op de recorder ten gevolge heeft. De maximum uitslag van deze recorder bedraagt 10 tot 20 mV, afhankelijk van de samenstelling en het concentratieverschil van de te analyseren gasmengsels. Met behulp van een ijkgrafiek, die door metingen met mengsels van bekende samenstelling is verkregen, kan iedere uitslag tot de samenstelling van het te onderzoeken gas worden herleid.

De nauwkeurigheid van de analyse

De nauwkeurigheid waarmee de samenstelling in de analysecel kan worden gemeten, wordt bepaald door de volgende twee factoren:

1. De gevoeligheid

2. De reproduceerbaarheid

Een goede reproduceerbaarheid kan slechts worden bereikt, indien aan de volgende voorwaarden is voldaan:

- a. De analysecel wordt gethermosteerd
- b. De spanning over de wheatstonebrug is constant
- c. De thermistors zelf reproduceren
- d. De gasdruk bij de verschillende analyses precies gelijk wordt genomen
- e. Verontreinigingen in de meetcel worden vermeden

ad a. Eist men, zoals noodzakelijk blijkt te zijn, een thermostering bij 20°C met een variatie van hoogstens $0,01^{\circ}\text{C}$, dan is dit te verwezenlijken met in de handel verkrijgbare thermostaten, mits daarbij de koeling onafhankelijk is van de druk op de waterleiding. Doordat fluctuaties in de watertoevoer ten gevolge van de veranderende druk van de waterleiding worden opgevangen door de overloop O, blijft het niveau N constant en is dus ook de stroomsnelheid van het koelwater door de thermostaat constant (fig. 2).

ad b. Voor het bereiken van een gevoeligheid van 0,01% is noodzakelijk, dat de spanning V constant is tot op een duizendste, hetgeen eenvoudig te bereiken is met accubatterijen.

ad c. De gebruikte halfgeleiders, die bij 20°C een weerstand hebben van $1,7\text{ k}\Omega$, reproduceren gedurende onbepaalde tijd binnen $0,01^{\circ}\text{C}$. Wanneer de halfgeleiders hoger dan 70°C verwarmd worden, bereikt de weerstand na afkoeling pas na verloop van enige dagen een constante waarde, die echter verschillend is van de oorspronkelijke. Dit dient dus ten alle tijde voorkomen te worden.

ad d. Aangezien het convectieve warmtetransport door de te analyseren gasmengsels drukafhankelijk is, is het noodzakelijk de analyses bij constante vuldruk uit te voeren. Bij onze metingen werd een druk van ongeveer 350 mm olie gekozen.

ad e. Het is ons gebleken, dat de grootste foutenbron schuilt in verontreiniging van de analysecel door ontgassing van de olie in de manometer.

Om een zo groot mogelijke gevoeligheid te verkrijgen, moet voor ieder mengsel van twee componenten de optimale spanning over de thermistor bepaald worden. Hiertoe neemt men eerst de weerstand-temperatuur kromme op van de thermistor R_1 , die gebruikt wordt om te analyseren. Deze kromme is in het gebied van 20 tot 60°C van de gedaante $R = A \exp(B/T)$ ($A = 38,7 \times 10^{-3} \Omega$ en $B = 3150^{\circ}\text{K}$), zodat slechts enkele punten noodzakelijk zijn om de kromme goed vast te leggen (fig. 3 en 4). Als voorbeeld moge dienen dat bij 25°C $R = 1,5\text{ k}\Omega$. De tak van de wheatstonebrug, waarin zich R_2 bevindt, wordt aanvankelijk uitgeschakeld, zodat in de tak waarin zich R_1 en een weerstand van $0,1\text{ k}\Omega$ bevinden, nu de milliampere-meter in serie geschakeld is. Vervolgens wordt de analysecel op kamertemperatuur binnen $0,01^{\circ}\text{C}$ gethermosteerd. Een der afzonderlijke gascomponenten laat men toestromen in de ruimte, waarin zich R_1 bevindt. Door de spanning V van 0 tot ca. 20 volt te laten variëren en de stroomsterkte af te lezen, kan men bij iedere spanning de weerstand van de thermistor R_1 berekenen. Met behulp van de ijkgrafiek van fig. 3 kan een temperatuurspanning diagram worden opgesteld (fig. 5). Hieruit leest men bijvoorbeeld af, dat voor H_2 en D_2 bij 14 volt over de brug R_1 in

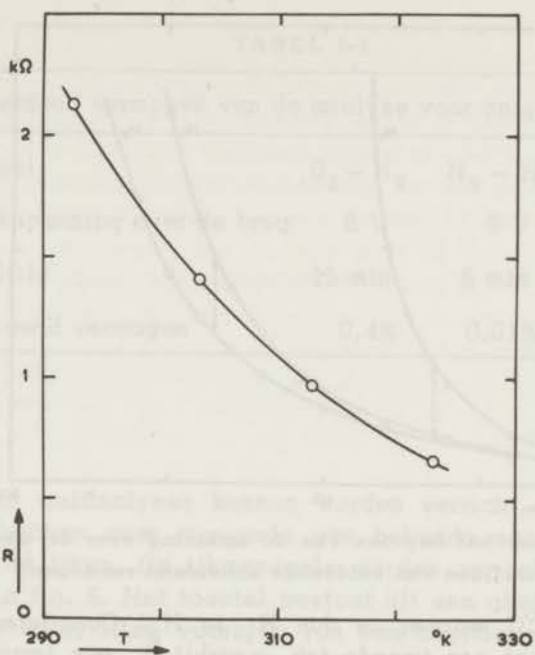


Fig. 3. De weerstand als functie van de temperatuur van de thermistors.

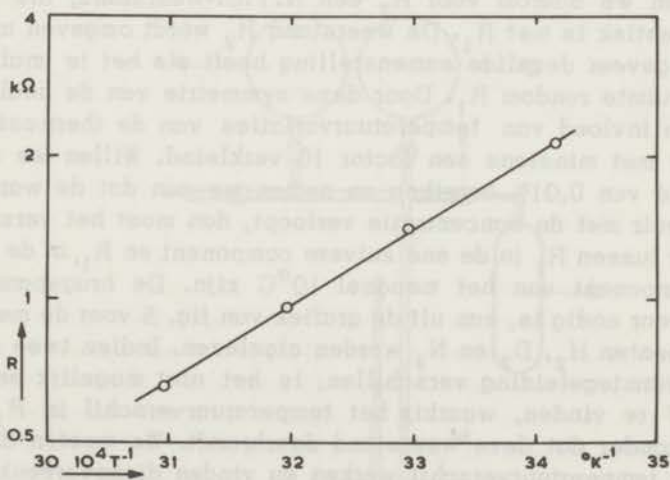


Fig. 4. Idem als fig. 3, half logarithmisch uitgezet als functie van T^{-1} .

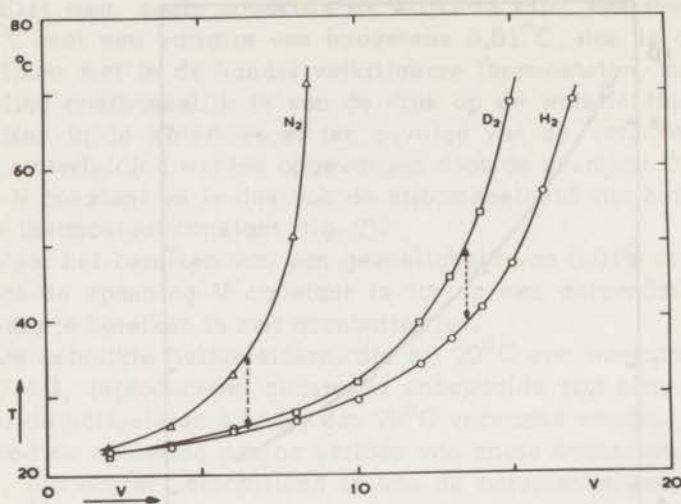


Fig. 5. Diagram voor het bepalen van de spanning over de wheatstonebrug voor het verkrijgen van voldoende scheidend vermogen.

D_2 ongeveer 18°C warmer is dan R_1 in H_2 . Completeert men de wheatstonebrug met een tweede tak, waarbij R_2 een temperatuur onafhankelijke weerstand is, dan worden op de recorder de weerstandsvariatië in R_1 geregistreerd, veroorzaakt door niet te voorkomen temperatuurfuctuaties van $0,01^\circ\text{C}$ van de thermostaat. Bij onze analyses kiezen we daarom voor R_2 een N.T.C.-weerstand, die zoveel mogelijk identiek is met R_1 . De weerstand R_2 wordt omgeven met een gas, dat ongeveer dezelfde samenstelling heeft als het te analyseren gas in de ruimte rondom R_1 . Door deze symmetrie van de analysecel wordt nu de invloed van temperatuurvariatië van de thermostaat op de recorder met minstens een factor 10 verkleind. Willen we nu een gevoeligheid van 0,01% bereiken en nemen we aan dat de warmtegeleiding lineair met de concentratie verloopt, dan moet het verschil in temperatuur tussen R_1 in de ene zuivere component en R_1 in de andere zuivere component van het mengsel 10°C zijn. De brugspanning V welke hiervoor nodig is, kan uit de grafiek van fig. 5 voor de mengsels met componenten H_2 , D_2 en N_2 worden afgelezen. Indien twee gassen weinig in warmtegeleiding verschillen, is het niet mogelijk een brugspanning V te vinden, waarbij het temperatuurverschil in R_1 10°C bedraagt, zonder dat deze weerstand doorbrandt. We moeten dan met een kleiner temperatuurverschil werken en vinden dienovereenkomstig een kleiner scheidend vermogen. Met de gebouwde opstelling zijn voor mengsels met samenstelling O_2-N_2 , N_2-H_2 en D_2-H_2 de in tabel I-1 vermelde resultaten verkregen.

TABEL I-1

Scheidend vermogen van de analyse voor enige mengsels			
Mengsel	$O_2 - N_2$	$N_2 - H_2$	$D_2 - H_2$
Gelijkspanning over de brug	6 V	8 V	12 V
Insteltijd	15 min	6 min	10 min
Scheidend vermogen	0,4%	0,01%	0,02%

De ijking

Alvorens gasanalyses kunnen worden verricht, moet men de beschikking hebben over mengsels van bekende samenstelling om de analysecel te ijken. De ijkmengsels worden gemaakt in een toestel, geschetst in fig. 6. Het toestel bestaat uit een glazen bol B met een volume van ca. $\frac{1}{2}$ liter, voorzien van een capillaire toevoerbuis, die 100 mm lang is en een inwendige diameter van 1 mm heeft. Om een mengsel van de gewenste samenstelling te verkrijgen, worden de zuivere gassen uit de voorraadbollen V_1 en V_2 bij elkaar gelaten in de mengbol B. Bij gelijkblijvende temperatuur wordt de concentratie

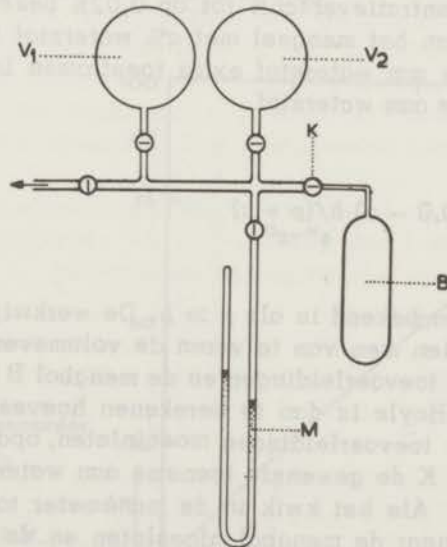


Fig. 6. Toestel om gasmengsels te maken.

dan bepaald door de verhouding der verkregen drukken in B, als men tenminste het niet ideaal zijn van de gasen verwaarloost. Voor het maken van mengsels met de gewenste samenstelling kan men als volgt te werk gaan: Uit de voorraadbol V_1 laat men een van de gasen in de bol B stromen en leest men de druk p op de kwikmanometer M af. Nadat de manometer en toevoerleidingen vacuüm gepompt zijn, laat men langzaam de tweede component uit de voorraadbol V_2 in de leiding stromen. Zodra de druk van dit gas groter is geworden, dan kan de kraan naar bol B geopend worden zonder gevaar voor terugstromen van de eerste component. Zodra de druk een waarde heeft bereikt die correspondeert met de gewenste samenstelling worden de kranen naar V_2 en B gesloten en wordt de druk afgelezen. Voor het maken van gasmengsels, waarvan de samenstelling beter dan 0,1% bekend is, is het bij deze methode vereist dat binnen de tijd van mengen en aflezen de temperatuur niet meer dan 1°C varieert. In een niet gethermosteerde kamer zullen dus in het algemeen absolute ijkingen met dit toestel niet nauwkeuriger dan 0,1% kunnen worden uitgevoerd. Daar thermodiffusiemetingen neerkomen op het bepalen van ontmengingen, dus van concentratieveranderingen in een uitgangsmengsel, is een hoge nauwkeurigheid in deze concentratieverandering voor ons belangrijker dan de nauwkeurigheid waarmee de samenstelling van het uitgangsmengsel kan worden bepaald. Uitgaande van een mengsel van helium en waterstof met een concentratie van $(a \pm 0,1)\%$ waterstof is het mogelijk om een mengsel te maken met een andere samenstelling waarbij het concentratieverschil tot op 0,02% bekend is. Brengt men namelijk p mm van het mengsel met $a\%$ waterstof in een bol en laat men vervolgens h mm waterstof extra toestromen in het mengvolume, dan is de toename aan waterstof

$$\Delta a = (100,0 - a) h / (p + h)$$

die dus veel beter bekend is als $p \gg h$. De werkwijze wordt zeer vergemakkelijkt indien men van te voren de volumeverhouding tussen de manometer M met toevoerleidingen en de mengbol B bepaalt. Met behulp van de wet van Boyle is dan te berekenen hoeveel waterstof men in de manometer en toevoerleidingen moet inlaten, opdat na het openzetten van de kraan K de gewenste toename aan waterstof in de mengbol wordt verkregen. Als het kwik in de manometer tot rust is gekomen, wordt de kraan naar de mengbol afgesloten en de druk $p + h$ afgelezen. Alvorens bepalingen met een gegeven gasmengsel uit te voeren,

is het aanbevelenswaardig om eerst een ijkgrafiek te maken over het gehele concentratieinterval. Hieruit blijkt bijvoorbeeld dat bij He-H₂ mengsels het niet mogelijk is om met behulp van warmtegeleiding analyses te doen in het concentratiegebied rond de 12% H₂, daar het warmtetransport in dat gebied een minimum vertoont (fig. 7). Bij de meeste mengsels is het verloop zoals de kromme D₂-H₂ aangeeft (fig. 8).

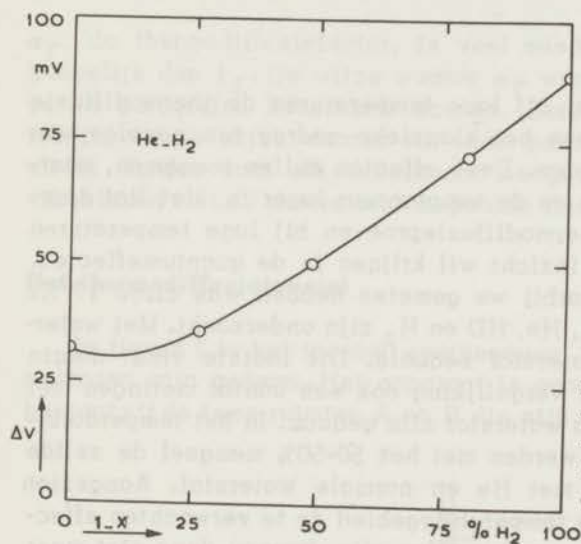


Fig. 7. Uitslag van de recorder voor verschillende He-H₂ mengsels. De spanning over de wheatstonebrug bedroeg 12 V.

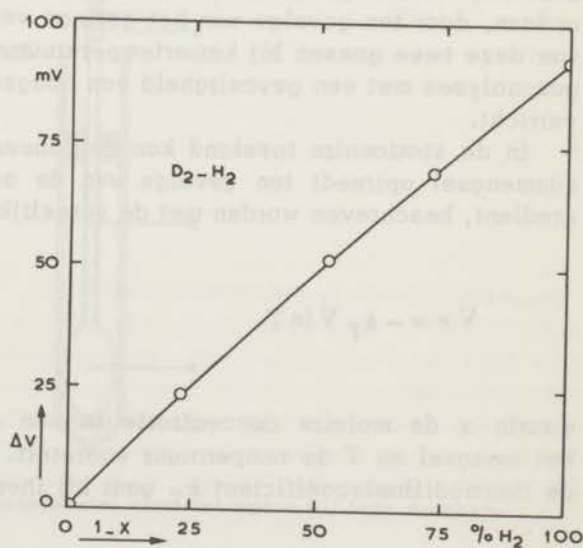


Fig. 8. Uitslag van de recorder voor verschillende D₂-H₂ mengsels. De spanning over de wheatstonebrug bedroeg 12 V.

HOOFDSTUK II

**METINGEN VAN DE TEMPERATUURAFHANKELIJKHEID
VAN DE THERMODIFFUSIEFACTOR IN BINAIRE MENGSELS
VAN He, D₂, HD EN H₂**

Inleiding

Men kan verwachten dat bij lage temperaturen de thermodiffusie afwijkingen zal vertonen van het klassieke gedrag ten gevolge van quantummechanische invloeden. Deze effecten zullen toenemen, naarmate de gassen lichter zijn en de temperatuur lager is. Het ligt daarom voor de hand om de thermodiffusieproeven bij lage temperaturen te verrichten als men meer inzicht wil krijgen in de quantumeffecten. De laagste temperatuur waarbij we gemeten hebben was circa 17°K. De binaire mengsels van D₂, He, HD en H₂ zijn onderzocht. Met waterstof is steeds normale waterstof bedoeld. Dit laatste vindt daarin zijn rechtvaardiging dat ter vergelijking ook een aantal metingen met een mengsel van He en para waterstof zijn gedaan. In het temperatuurgebied van 140 tot 293°K werden met het 50-50% mengsel de zelfde uitkomsten verkregen als met He en normale waterstof. Aangezien in het door ons onderzochte temperatuurgebied de te verwachten effecten van de orde van grootte van promilen zijn, kunnen deze niet meer door ons worden gemeten. Met de combinatie He-HD zijn geen proeven gedaan, daar ten gevolge van het geringe verschil in warmtegeleiding van deze twee gassen bij kamertemperatuur met onze methode slechts gasanalyses met een gevoeligheid van hoogstens 1:200 kunnen worden verricht.

In de stationaire toestand kan de concentratiegradient die in een gasmengsel optreedt ten gevolge van de aanwezige temperatuurgradient, beschreven worden met de vergelijking

$$\nabla x = -k_T \nabla \ln T \quad (2.1)$$

waarin x de molaire concentratie is van de zware component van het mengsel en T de temperatuur voorstelt. Bij positieve waarde van de thermodiffusiecoëfficiënt k_T gaat bij thermodiffusie de zware com-

ponent naar de koude kant van het gasmengsel. Daar k_T in eerste benadering evenredig is met $x(1-x)$, is het nuttig een grootheid a_T in te voeren die gedefinieerd is door

$$a_T = k_T/x(1-x) \quad (2.2)$$

a_T , de thermodiffusiefactor, is veel minder van de concentratie afhankelijk dan k_T . De wijze waarop a_T wordt berekend, zal in de volgende paragrafen besproken worden. Eerst echter bespreken we het toestel en de wijze waarop wij onze gassen hebben gezuiverd. Ten slotte worden voor elk onderzocht mengsel de verkregen uitkomsten vergeleken met de theoretisch bepaalde thermodiffusiefactoren.

Het thermodiffusietoestel

In figuur 1 is het toestel weergegeven, waarmee de thermodiffusiemetingen zijn gedaan. Het apparaat is geheel in glas uitgevoerd. Het bestaat uit de twee ruimten A en B die zijn verbonden door een buis C.

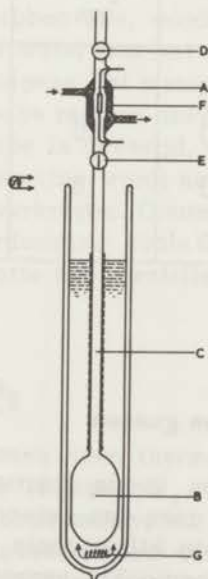


Fig. 1. Het thermodiffusietoestel voor het meten bij lage drukken.

De ruimte A, die kan worden afgesloten door de kranen D en E, is grotendeels gethermosteerd met water dat door een omhullende mantel F stroomt. Het overige gedeelte van de ruimte A en van de buis C voor zover deze buis boven de cryostaat uitsteekt, is met wol thermisch geïsoleerd. In de ruimte A is een N.T.C.-weerstand gemonteerd, die dient om de concentratieverandering van het gasmengsel in A te kunnen registreren. Deze weerstand maakt deel uit van een tak van een wheatstonebrug, waarop als spanningsmeter een recorder is aangesloten. Door de cryostaat te vullen met koelvloeistof is het mogelijk om metingen te doen, waarbij de ruimte B zich op een lage temperatuur bevindt. Teneinde de invloed van het zakken van het vloeistofniveau door verdamping te verminderen, is het deel van de buis C dat zich in de cryostaat bevindt, omhuld met een dichtgeweven katoenen stof, waardoor de vloeistof wordt opgezogen. De afmetingen van het toestel zijn voorts vermeld in tabel II-1.

TABEL II-1

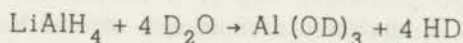
Enige afmetingen van het thermodiffusie toestel			
onderdeel	lengte mm	diameter mm	volume mm ³
ruimte A			48·10 ³
ruimte B	170	60	450·10 ³
buis C	590	16	118·10 ³
katoenkous	350		

Bereiding van de te gebruiken gassen

Voor het verkrijgen van goede thermodiffusiemetingen, is het uiterst belangrijk om uit te gaan van zuivere gassen. Aangezien door de thermodiffusie ongewenste bijmengsels eveneens een ontmenging geven, zal de hierdoor veroorzaakte verandering in warmtegeleiding de meetresultaten in belangrijke mate beïnvloeden. In het hier volgende wordt een korte beschrijving gegeven van de wijze waarop de

gassen worden verkregen, terwijl de uiteindelijke zuivering van HD en D_2 uitvoerig besproken wordt in de volgende paragraaf.

- a. He. Het heliumgas wordt gezuiverd door het bij $20^\circ K$ over geactiveerde kool te leiden.
- b. H_2 . Waterstofgas dat afkomstig is uit een dewarvat met vloeibare waterstof, wordt bij $77^\circ K$ ook geleid over geactiveerde kool.
- c. D_2 . Dit gas wordt bereid door electrolyse van zwaar water, dat aangezuurd is met D_2SO_4 . Het deuterium bevat dan als verontreinigingen waterdamp, lucht, waterstof en HD. Door het deuterium te laten stromen door een koperspiraal, die met vloeibare lucht is gekoeld, wordt het water uitgevoren. De lucht wordt verwijderd door het deuterium te condenseren in een vaatje dat een temperatuur heeft van $20^\circ K$ en het daarna weer te verdampen. Door rectificatie wordt het deuterium tenslotte ontdaan van eventueel bijgemengde HD en waterstof.
- d. HD. Door zwaar water op lithium-aluminiumhydride te druppelen wordt volgens onderstaande reactie het HD verkregen:



Om de ontleding van het $LiAlH_4$ te voorkomen, wat de vorming van H_2 en D_2 ten gevolge hebben zou, wordt tijdens het druppelsgewijze toevoegen van het zware water aan het poeder dit gekoeld met vloeibare stikstof. Door vervolgens het mengsel langzaam warmer te laten worden, wordt de chemische reactie die het HD levert, ingezet. Nadat al het water bij het hydride is gevoegd, verdient het aanbeveling vele uren te wachten. Op deze wijze wordt na een etmaal ongeveer 60% van de berekende opbrengst verkregen. Daarna vindt weer zuivering plaats door condensatie en verdamping zoals bij deuterium is beschreven. Ook het HD wordt tenslotte door rectificatie gezuiverd van waterstof en deuterium.

Rectificatie van HD en D_2

Zuivere gassen vertonen geen thermodiffusie effect. Deze eigenschap is gebruikt om de isotopen H_2 , HD en D_2 te testen op voldoende zuiverheid voor onze metingen. Als criterium van zuiverheid geldt dat we aan deze gassen geen ontmenging kunnen waarnemen, wanneer we er een thermodiffusieproef mee verrichten. Met onze meetgevoeligheid kunnen we in waterstof een concentratie van 0,1% N_2

en 0,3% D_2 aantonen. De waterstof die verkregen werd zoals in de vorige paragraaf beschreven is, voldoet aan het genoemde criterium. Zonder rectificatie trad er zowel bij het HD als bij de D_2 een ontmenging op, die bleek uit een toename in warmtegeleiding van het gas in de ruimte A. Aangezien zowel O_2 als N_2 reeds van te voren uitgevroren waren, is deze ontmenging een gevolg van verontreiniging met H_2 of D_2 . Daarom zijn we genoodzaakt geweest een rectificatiekolom te bouwen waarmede zowel HD als D_2 met een zuiverheid van minstens 99,5 % kunnen worden verkregen.

Beschrijving van de kolom:

In fig. 2 is de rectificatiekolom getekend zoals deze gebruikt is om de waterstofisotopen te scheiden. De kolom is geheel vervaardigd van pyrexglas. We onderscheiden hieraan de volgende onderdelen:

- a. Het kookvat V
- b. De kolom K
- c. De condensor C
- d. De toevoerbuis B
- e. Het naaldventiel N

Het kookvat V en de kolom K bevinden zich in een mantel M die geëvacueerd kan worden.

ad a. Het kookvat heeft een volume van 50 cm^3 . Aan de onderzijde is een weerstanddraad van 50Ω bevestigd, waarmede de warmte aan de vloeistof in het kookvat wordt toegevoerd.

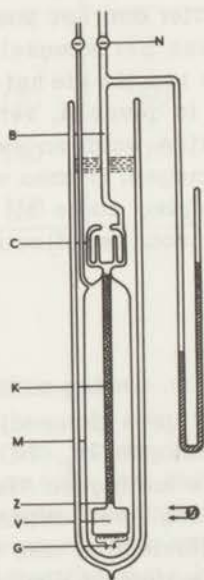


Fig. 2. De rectificatiekolom.

ad b. In de kolom K worden de verschillende componenten gescheiden. Uit de p, T, x -metingen van D_2-H_2 en $HD-H_2$ mengsels door Newman en Jackson (New 58) is afgeleid, dat van de stelsels D_2-HD en $HD-H_2$ de relatieve vluchtigheid 1,4 bedraagt. Een rectificatiekolom die 15 theoretische schotels bevat is in staat om de isotopen voldoende zuiver te scheiden. Als kolomvulling werden eerst beproefd metalen helices met een diameter van ongeveer 3 mm. Deze vulling rustte aan de onderkant op een metalen zeefje Z dat in het glas is vastgesmolten. Het bleek echter, dat reeds bij geringe warmtetoevoer aan de vloeistof in het kookvat V de in C gecondenseerde vloeistof zich niet meer tegen de dampstroom in naar beneden kon bewegen. Als reden hiervoor kan worden aangegeven de lage dichtheid van de waterstofisotopen in vloeibare toestand. Er is daarom overgegaan op een vulling met grotere tussenruimten, welke bestaat uit glazen knikkertjes van ca. 3 mm doorsnede. Ofschoon dit wellicht niet de vulling is met het optimale rendement, bleek ze toch aan onze eisen van scheidend vermogen te voldoen.

ad c. De condensor C is een dubbelwandig glazen vaatje waarin bij het vullen van de cryostaat met vloeibare waterstof een deel van de vloeistof wordt opgevangen. Teneinde een groot koelend oppervlak te verkrijgen is de bodem voorzien van een aantal koelribben.

ad d. Aan de toevoerbus B, waardoor de te zuiveren gassen in de rectificatiekolom worden gebracht, is een kwikveiligheid bevestigd, die doorslaat bij ca. 1,5 atmosfeer.

ad e. De kolom wordt afgesloten door een naaldventiel N, waarmee gedurende de rectificatie de gasstroom nauwkeurig kan worden geregeld. Hierdoor is het mogelijk de refluxverhouding te brengen op 20, de waarde waarbij de scherpste scheiding verkregen wordt.

Beschrijving van de thermodifusieproeven

Bij de aanvang van de metingen worden de met gasmengsel gevulde ruimten A en B van het thermodifusietoestel elk op een voldoende constante temperatuur gebracht. Onmiddellijk begint zich onder invloed van het temperatuurverschil een concentratie gradient in te stellen. Wanneer de samenstelling van het gas in A en B zich niet meer wijzigt, worden de gasmengsels in A geanalyseerd. We bespreken nu de verschillende onderwerpen afzonderlijk.

Het thermostaten van de ruimten A en B. Uit een thermostaat wordt water van 20°C gepompt door de mantel F. De temperatuur van de ruimte A varieert niet meer dan slechts honderdsten van een graad.

De cryostaat om de ruimte B wordt gevuld met een vloeistof, die men bij een constante druk laat koken. Door deze druk te variëren kan de gewenste temperatuur in het bad worden bereikt. In de tabel II-2 zijn de temperatuurgebieden waarin de metingen verricht zijn, tesamen met de gebruikte koelvloeistoffen, vermeld. Met behulp van het verwarmingselementje G kan door stoken een regelmatige bellenvorming worden verkregen, die voldoende is om zonder gebruik te maken van een roerder een homogene temperatuurverdeling in de vloeistof te kunnen handhaven.

TABEL II-2

Overzicht van de gebruikte koelvloeistoffen en temperatuurgebieden die er mede te bereiken zijn		
Vloeistof	Temperatuurgebied °K	Drukgebied mm Hg
H ₂	14 - 20	54 - 770
N ₂	63 - 77	86 - 780
O ₂	90	760
C ₂ H ₄	136 - 169	50 - 770
C ₃ H ₈	165 - 231	10 - 770

Het instellen van de ontmenging. In een voorraadbol bevindt zich een hoeveelheid gasmengsel toereikend om er thermodiffusie proeven mee te doen over het gehele gewenste temperatuurgebied. Nadat het toestel en de toevoerleidingen naar de voorraadbol vacuüm gepompt zijn, wordt het gas uit deze voorraadbol in de ruimten A en B toegelaten tot een druk van 70 mm kwik. Vervolgens sluit men de kraan D. De spanning over de wheatstonebrug wordt ingeschakeld, zodat het instellen van de ontmenging ten gevolge van het thermodiffusieproces op de recorder kan worden gevolgd (fig. 1). Wanneer geen verdere ontmenging meer plaats vindt, wordt de spanning uitgeschakeld. Hierdoor vermijdt men dat ten gevolge van een temperatuurverschil tussen de N.T.C.-weerstand en de wand van het volume A een te grote ontmenging wordt verkregen. Na ongeveer een kwartier wachten sluit men dan de kraan E.

Het bepalen van de ontmenging. Een monster gas uit het mengsel in het vat A wordt in de meetcel gelaten om te worden geanalyseerd. Een toename van de concentratie Δx_1 van een der componenten in het volume A correspondeert met een afname Δx_2 in het volume B. De totale ontmenging, ook wel scheiding genoemd, bedraagt $\Delta x_1 + \Delta x_2$. De samenstelling in B is echter niet eenvoudig te bepalen. Het is mogelijk om de ruimte B weer op kamertemperatuur te brengen en vervolgens het gas te analyseren. Aangezien deze bewerking zeer veel tijd kost, is er slechts enkele malen bij controlemetingen gebruik van gemaakt. Eenvoudiger is het om de factor $(1+f)$ te bepalen, waarmee de ontmenging Δx_1 uit het bovenvolume A moet worden vermenigvuldigd om de scheiding

$$S = \Delta x_1 + \Delta x_2 = \Delta x_1 (1+f) \quad (2.3)$$

te verkrijgen. Bij de afmetingen van ons toestel loopt f van 0,01 bij 20°K tot 0,22 bij 222°K .

Bepaling van de factor $(1+f)$. Teneinde de factor $(1+f)$ te kunnen bepalen, wordt een bol van ongeveer 0,8 liter aangesloten op de leidingen naar het thermodiffusietoestel (fig. 3). Het volume van de bol met leidingen noemen we V_0 . Het volume van A en het gedeelte van C voor zover het niet afgekoeld wordt noemen we V_1 . Het volume van B en C dat door de koelvloeistof omringd wordt noemen we V_2 . V_2 hangt dus af van de hoogte van het vloeistofniveau in de cryostaat.

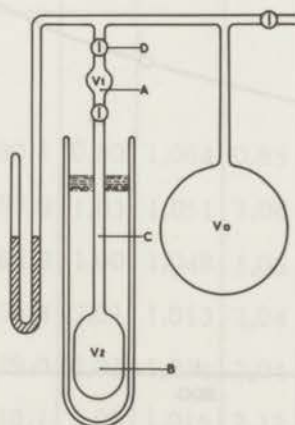


Fig. 3. Schema van de opstelling bestemd voor het meten van de factor $(1+f)$.

Aanvankelijk bevindt het thermodiffusietoestel zich geheel op kamertemperatuur T_1 . Het volume V_0 en het toestel worden vacuüm gepompt, waarna de kraan D gesloten wordt. Het volume V_0 wordt gevuld met helium tot een druk p_0 van ongeveer 400 mm kwik. Daarna opent men de kraan D. De gasdruk in V_0 en in het thermodiffusietoestel bedraagt thans p_1 . Tenslotte koelt men het volume V_2 af tot de temperatuur T_2 , wat een verlaging van de druk tot p_2 ten gevolge heeft. Uit de ideale gaswet volgt:

$$\frac{p_0 V_0}{T_1} = \frac{p_1 (V_0 + V_1 + V_2)}{T_1} = \frac{p_2 (V_0 + V_1)}{T_1} + \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

Hieruit berekent men

$$(1+f) = (1 - T_2/T_1) (1 - p_2/p_0) / (1 - p_2/p_1)$$

Zo is in fig. 4 het verloop van $(1+f)$ weergegeven als functie van de badhoogte bij koeling met vloeibare stikstof. Horizontaal is uitgezet

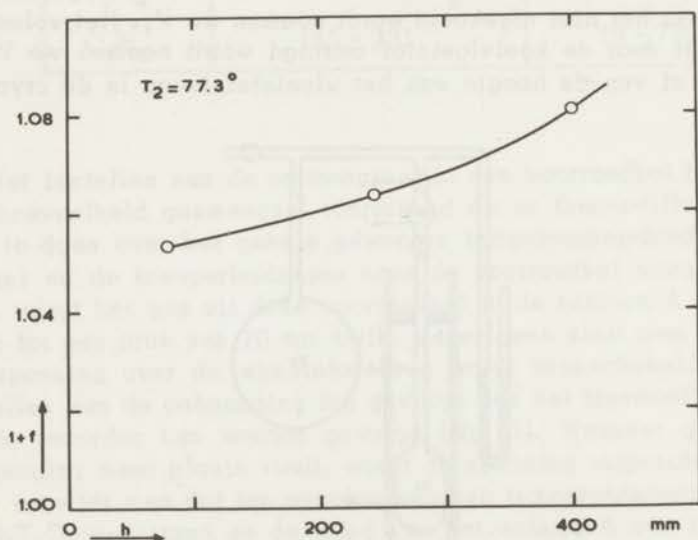


Fig. 4. De factor $(1+f)$ als functie van de hoogte van het vloeistofniveau.

de afstand h waarop het vloeistofniveau zich onder de cryostaatrand bevindt. Met behulp van een dergelijke ijkgrafiek is bij elke temperatuur T_2 van het volume B uit de concentratieverschuiving in het bovenvolume de totale scheiding uit te rekenen. In de gevallen waarbij na ontmenging de samenstelling van de gassen uit het boven en beneden volume afzonderlijk zijn geanalyseerd, kwam de verkregen waarde voor de totale ontmenging overeen met de waarde die uit de berekening met behulp van de factor $(1+f)$ volgt.

Uitkomsten van de metingen

In de tabellen II-3,4 en 5 zijn de meetresultaten vermeld van de mengsel D_2 -He, He- H_2 , D_2 -HD, D_2 - H_2 en HD- H_2 . Gedurende deze metingen is in het volume A de temperatuur T_1 op $293,1^\circ K$ gehouden, terwijl de gasdruk 0,1 atm bedroeg.

TABEL II-3

Concentratieverschuiving Δx , in het volume A en de scheiding S als functie van de temperatuur T_2 van het volume B voor het systeem D_2 -He											
samenstelling		74,7% D_2 en 25,3% He		48,3% D_2 en 51,7% He				25,5% D_2 en 74,5% He			
T_2 $^\circ K$	Δx , %	$1+f$	S	T_2 $^\circ K$	Δx , %	$1+f$	S %	T_2 $^\circ K$	Δx , %	$1+f$	S %
169,4	0,28	1,118	0,31					169,3	0,26	1,111	0,29
136,5	0,42	1,108	0,47					136,5	0,36	1,106	0,40
90,3	0,79	1,064	0,84	90,1	0,80	1,064	0,85	90,2	0,58	1,066	0,62
77,3	0,91	1,056	0,96	77,3	1,03	1,051	1,08	77,2	0,75	1,052	0,79
63,3	1,03	1,048	1,08	63,3	1,00	1,048	1,05	63,3	0,80	1,046	0,84
20,4	1,76	1,014	1,78	20,4	2,01	1,013	2,04	20,4	1,50	1,013	1,52
18,0	1,86	1,014	1,89	19,0	2,01	1,014	2,04	18,0	1,51	1,014	1,53
				18,1	2,09	1,015	2,12	17,0	1,50	1,013	1,52

TABEL II-4

Concentratieverschuiving Δx , in het volume A en de scheiding S als functie van de temperatuur T_2 van het volume B voor het systeem He-H ₂											
samenstelling		75,6% He en 24,4% H ₂		50,1% He en 49,9% H ₂				25,2% He en 74,8% H ₂			
T_2 °K	Δx , %	$1 + f$	S %	T_2 °K	Δx , %	$1 + f$	S %	T_2 °K	Δx , %	$1 + f$	S %
169,5	1,49	1,125	1,68	169,6	1,72	1,127	1,94	169,2	1,22	1,120	1,37
140,5	1,91	1,120	2,14	139,9	2,44	1,118	2,73	140,4	1,68	1,111	1,87
90,1	3,18	1,052	3,35	90,2	3,73	1,066	3,98	90,1	2,78	1,065	2,96
77,3	3,71	1,042	3,87	77,3	4,43	1,046	4,63	77,2	3,06	1,061	3,25
64,1	4,11	1,041	4,28	63,3	4,97	1,047	5,20	63,3	3,51	1,047	3,67
20,4	7,09	1,012	7,18	20,4	8,05	1,014	8,16	20,4	5,38	1,016	5,47
13,9	7,81	1,010	7,89	17,0	8,35	1,012	8,45	17,1	5,61	1,012	5,68
17,3	7,43	1,013	7,53	14,0	8,76	1,011	8,86	14,7	5,71	1,012	5,78

TABEL II-5

Concentratieverschuiving Δx , in het volume A en de scheiding S als functie van de temperatuur T_2 van het volume B voor mengsels van de waterstofisotopen D_2 , HD en H_2													
samenstelling		50,4% D_2 en 49,6% HD				49,7% D_2 en 50,3% H_2				49,5% HD en 50,5% H_2			
T_2 °K	Δx , %	$1 + f$	S %	T_2 °K	Δx , %	$1 + f$	S %	T_2 °K	Δx , %	$1 + f$	S %		
222,0	0,58	1,221	0,71										
169,6	0,97	1,131	1,10	169,1	1,79	1,114	1,99	169,8	0,97	1,112	1,08		
136,2	1,46	1,132	1,65	139,4	2,43	1,121	2,72	137,3	1,16	1,134	1,32		
90,3	2,17	1,069	2,32	90,0	3,78	1,062	4,01	90,4	1,92	1,078	2,07		
77,3	2,28	1,062	2,42	77,2	4,21	1,057	4,44	77,6	2,10	1,060	2,23		
63,3	2,62	1,052	2,76	63,3	4,61	1,048	4,83	63,3	2,31	1,052	2,43		
20,4	2,80	1,016	2,84	20,4	4,86	1,016	4,94	20,5	2,51	1,016	2,55		
17,1	2,63	1,016	2,67	18,9	4,76	1,013	4,82	17,3	2,08	1,018	2,12		
				17,6	4,68	1,014	4,74						

Bepaling van de thermodiffusiefactor uit metingen van de concentratieverschuiving

Zoals reeds in het voorgaande beschreven is, wordt de thermodiffusie gemeten met een toestel, dat bestaat uit twee gethermosteerde vaten die met elkaar verbonden zijn door een buis. Uit de concentratie in elk der vaten kan de totale ontmenging worden berekend. Wanneer een der vaten oneindig groot is ten opzichte van het andere, geeft een concentratieverschuiving in het kleine vat geen verandering van de concentratie in het grote vat. In dit geval vindt men de totale ontmenging reeds uit de ontmenging van het gas in het kleine volume. Voor het verkrijgen van de thermodiffusiefactor in een bepaald temperatuurgebied is het gebruikelijk om een der vaten op constante temperatuur te houden, terwijl de temperatuur van het tweede vat het gewenste gebied doorloopt. De uitvoering kan dan op twee manieren geschieden:

- a. Het grote volume blijft op een vaste temperatuur, terwijl het kleine volume een veranderlijke temperatuur heeft.
- b. Het kleine volume behoudt een constante temperatuur, terwijl het grote verschillende temperaturen verkrijgt.

Uit de proeven beschreven onder a. is a_T eenvoudig te bepalen, zolang een ontmenging in het kleine vat geen merkbare verandering in samenstelling in het grote vat oplevert. Wanneer de temperatuur T_1 van het grote volume V_1 constant blijft, terwijl het kleine volume V_2 de temperaturen T_2 resp. $T_2 + \Delta T_2$ aanneemt, dan zal in het thermodiffusietoestel ter plaatse van de temperatuur T de samenstelling x op een zelfde waarde blijven. Uit de vergelijkingen 2.1 en 2.2 leidt men af

$$- dx/x(1-x) = a_T/TdT \quad (2.4)$$

wat na integratie van het linkerlid geeft

$$I = - \int_{x_1}^{x_2} dx/x(1-x) = \ln x_1 (1-x_2)/x_2(1-x_1)$$

Aangezien x_1 resp. x_2 de gassamenstelling is bij de temperaturen T_1 resp. T_2 kan de numerieke waarde van I uit de metingen worden berekend. De thermodiffusiefactor, waarvan we mogen veronderstellen

dat hij zowel van T als van x afhankelijk is, schrijven we als $a_T(x) = a\{T, x(a, T)\}$. Hiermede geven we aan dat de samenstelling x beschreven kan worden als functie van de temperatuur T en van de samenstelling $x = a$ van het gas dat bij een bepaalde serie proeven vanuit de voorraadbol in het thermodiffusietoestel wordt toegelaten. Integratie van het rechter lid van de vergelijking 2.4 geeft

$$I = \int_{T_1}^{T_2} a\{T, x(a, T)\} / T dT = \int_0^{T_2} a'\{\tau, x(a, \tau)\} d\tau \quad (2.5)$$

waarin $\tau = \ln T - \ln T_1$. Differentiatie naar τ_2 geeft

$$\partial I / \partial \tau_2 = a'\{\tau_2, x(a, \tau_2)\} = a(T_2, x_2)$$

De thermodiffusiefactor wordt dus gevonden als raaklijn aan de kromme die verkregen wordt door I uit te zetten tegen τ_2 . Helaas treden er bij de uitvoering van de proef volgens deze eenvoudige methode wel enige complicaties op. Brengt men namelijk het volume V_1 op de temperatuur van ongeveer 300°K en verkrijgt in het volume V_2 de temperatuur T_2 een rij waarden vanaf 300 tot 20°K , dan neemt in de vergelijking 2.3

$$S = \Delta x_1 + \Delta x_2 = \Delta x_2(1 + V_2 T_1 / V_1 T_2)$$

de verhouding T_1/T_2 met een factor 15 toe. De volumeverhouding V_1/V_2 moet dus wel zeer groot gekozen worden, wil een ontmenging in V_2 geen meetbare ontmenging in V_1 teweeg brengen. Dit is nu juist een der veronderstellingen waar deze eenvoudige methode op berust. Bovendien moeten de gasmonsters uit V_2 genomen worden en daartoe moet het toestel voorzien zijn van kranen die bij lage temperaturen gesloten kunnen worden. Het is natuurlijk mogelijk om het grote volume V_1 op 20°K te houden en V_2 te laten variëren van 20 tot 300°K . Maar dan moet binnen het cryostaatglas een mechanisme worden aangebracht, waarmee de volumina V_1 en V_2 gedurende enige tijd op twee verschillende temperaturen T_1 en T_2 gehouden kunnen worden, wat in technisch opzicht weer moeilijk is te verwezenlijken. Een en ander heeft er toe bijgedragen dat de voorkeur is gegeven aan een uitvoering

als vermeld onder b. Thans is α_T echter niet zo eenvoudig te bepalen. In dit geval behoudt het kleine volume V_1 een constante temperatuur T_1 terwijl het grote volume V_2 een variabele temperatuur T_2 heeft. Men dient er zich wel rekenschap van te geven, dat in het thermodiffusietoestel de samenstelling x van het gas bij de temperatuur T zich wijzigt als het "oneindig" grote volume V_2 varieert in temperatuur. Dit kunnen we formuleren met $x = x(\alpha, T, T_2)$. De vergelijking 2.5 verkrijgt nu de vorm

$$I = \int_{T_1}^{T_2} \alpha \{T, x(\alpha, T, T_2)\} / T dT = \int_0^{T_2} \alpha' \{r, x(\alpha, r, r_2)\} dr$$

Differentiatie naar r_2 geeft thans

$$\partial I / \partial r_2 = \alpha' \{r_2, x(\alpha, r_2, r_2)\} + \int_0^{T_2} \partial \alpha' / \partial x \cdot \partial x / \partial r_2 \cdot dr = \alpha_{T_2}(\alpha) + \Delta I$$

zodat

$$\alpha_{T_2}(\alpha) = (\partial I / \partial r_2)_{x=\alpha} - \Delta I$$

Wanneer de thermodiffusiefactor van het betreffende gasmengsel onafhankelijk is van de concentratie, dan geldt

$$\frac{\partial \alpha'}{\partial x} = 0, \text{ waardoor}$$

$$\Delta I = \int_0^{T_2} \frac{\partial \alpha}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial r_2} dr = 0$$

Ook nu wordt α_T gevonden door I tegen r_2 uit te zetten en vervolgens de raaklijn te bepalen. Voor het geval dat de thermodiffusiefactor wel afhangt van de concentratie, zal de samenstelling van het gas in het toestel aan een nader onderzoek moeten worden onderworpen wil men ΔI en dus uiteindelijk α_T kunnen uitrekenen. Beschouwt men hiertoe de meetresultaten uit de tabellen II-3, 4 en 5 dan blijkt uit het verschil $S - \Delta x_1 = \Delta x_2$ dat voor een serie metingen met een bepaalde beginsamenstelling van het gasmengsel het volume V_2 in het temperatuurgebied van 293° tot 20°K vrijwel een constante gasconcentratie

heeft. Tevens blijkt dat het volume V_1 een vaste temperatuur $T_1 = 293,1^\circ\text{K}$ en een veranderlijke samenstelling x_1 heeft. Onze metingen zijn dus inderdaad geschikt voor toepassing van bovenstaande methode om a_T te berekenen. Rest ons nog de opgave om de begrenzing van ΔI aan te geven. Hiertoe moet de samenstelling van het gas in het thermodiffusietoestel nader worden beschouwd. In fig. 5 is bij

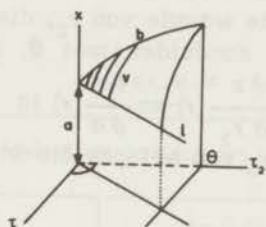


Fig. 5. Concentratieverdeling in het thermodiffusietoestel als functie van r en r_2 , waarbij $r_2 > 0$.

constante waarde van de samenstelling $x = a$ in het volume V_2 de concentratie x geschetst als functie van r en r_2 . De gebogen lijn

$$b (r = 0, x = a + a_1 r_2 + a_2 r_2^2 + \dots)$$

stelt voor het verloop der samenstelling in het volume V_1 dat zich op de temperatuur $293,1^\circ\text{K}$ bevindt. De rechte lijn

$$l (x = a, r = r_2)$$

correspondeert met de samenstelling $x = a$ in het volume V_2 . De samenstelling van het gas in het toestel wordt weergegeven door een vlak V dat gaat door de lijnen l en b . Uit de verrichte metingen kan de juiste vorm van het oppervlak niet worden afgeleid, aangezien geen gasanalyses zijn verricht in de verbindingsbuis van het toestel tussen V_1 en V_2 . Voor een meting waarbij r_2 dus een constante waarde heeft, geeft de doorsnijding van het vlak r_2 is constant met vlak V , het verloop weer van de samenstelling van het gas in het toestel.

Berekening van de correctie ΔI

De correctie $\Delta I = \int_{r=0}^{r=r_2} \frac{\partial a'}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial r_2} dr$ is op de volgende manier berekend:

De waarde I wordt bij een bepaalde waarde van r_2 tegen a uitgezet. Men neemt een zodanige vorm voor het oppervlak V aan, dat ieder punt ervan met een gassenstelling in het thermodiffusietoestel kan corresponderen. Indien we de waarde van r_2 , die overeenkomt met een bepaalde meettemperatuur, aanduiden met θ , dan berekent men de begrenzing van de functies $\frac{\partial x}{\partial r_2}(r)$ en $\frac{\partial x}{\partial a}(r)$ in het interval $0 \leq r \leq \theta$ voor de samenstelling $a = a_0$ van het gas die in het toestel is gelaten en $r_2 = \theta$. Men vindt

$$p_1 \leq \frac{\partial x}{\partial r_2}(r) \leq p_2 \text{ en } q_1 \leq \frac{\partial x}{\partial a}(r) \leq q_2$$

waaruit volgt voor $\frac{\partial a'}{\partial x} \geq 0$:

$$p_1 \int_0^{r_2} \frac{\partial a'}{\partial x} dr \leq \Delta I \leq p_2 \int_0^{r_2} \frac{\partial a'}{\partial x} dr$$

resp.

$$q_1 \int_0^{r_2} \frac{\partial a'}{\partial x} dr \leq \left(\frac{\partial I}{\partial a} \right)_{r_2} \leq q_2 \int_0^{r_2} \frac{\partial a'}{\partial x} dr$$

Uit deze twee stelsels ongelijkheden verkrijgt men dan als begrenzing van ΔI :

$$\frac{p_1}{q_2} \left(\frac{\partial I}{\partial a} \right)_{r_2} \leq \Delta I \leq \frac{p_2}{q_1} \left(\frac{\partial I}{\partial a} \right)_{r_2}$$

Voor het geval dat $\frac{\partial a'}{\partial x} \leq 0$ kan op analoge wijze de begrenzing van ΔI worden bepaald.

Numerieke uitwerking van de meetresultaten van het systeem He-H₂

Van het systeem He-H₂ zijn in tabel II-6 vermeld de waarden van I , $\left(\frac{\partial I}{\partial r_2}\right)$ en $\left(\frac{\partial I}{\partial a}\right)$ die uit de meetresultaten zijn verkregen.

TABEL II-6

Waarden van I , $\frac{\partial I}{\partial r_2}$ en $\frac{\partial I}{\partial a}$, afgeleid uit de metingen van He-H₂ mengsels, $T_1 = 293,1^\circ\text{K}$

T_2 °K	r_2	$\alpha = 0,756$			$\alpha = 0,501$			$\alpha = 0,252$		
		I	$\frac{\partial I}{\partial r_2}$	$\frac{\partial I}{\partial a}$	I	$\frac{\partial I}{\partial r_2}$	$\frac{\partial I}{\partial a}$	I	$\frac{\partial I}{\partial r_2}$	$\frac{\partial I}{\partial a}$
293,1	0,000	0,000	0,151	0,000	0,000	0,142	0,000	0,000	0,135	0,000
243,1	-0,187	-0,029	0,151	-0,011	-0,027	0,142	-0,008	-0,025	0,135	-0,004
193,1	-0,417	-0,060	0,150	-0,009	-0,060	0,141	-0,010	-0,054	0,134	-0,011
143,1	-0,717	-0,109	0,148	-0,027	-0,102	0,137	-0,024	-0,094	0,134	-0,018
90,1	-1,180	-0,176	0,139	-0,059	-0,166	0,133	-0,031	-0,156	0,125	-0,022
60,1	-1,584	-0,230	0,134	-0,072	-0,218	0,123	-0,038	-0,207	0,114	-0,021
30,1	-2,276	-0,314	0,113	-0,109	-0,296	0,101	-0,057	-0,290	0,092	-0,022
20,4	-2,665	-0,354	0,097	-0,119	-0,327	0,088	-0,078	-0,312	0,076	-0,035
14,6	-2,999	-0,378	0,087	-0,138	-0,354	0,072	-0,097	-0,338	0,058	-0,048

Lineaire benadering voor het berekenen van ΔI .

Als vlak V is gekozen het oppervlak dat voorgesteld kan worden door de vergelijking

$$x = a + a(1-a)(0,1018 + 0,0038a + 0,0692a^2)(r_2 - r)$$

De hieruit berekende grenswaarden van ΔI zijn in tabel II-7 vermeld.

TABEL II-7

Onder en bovengrens van $\Delta I = \int_0^{r_2} 2 \frac{\partial \alpha'}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial r} dr$ bij lineaire benadering							
T_{OK}	r_2	$\alpha = 0,756$		$\alpha = 0,501$		$\alpha = 0,252$	
		Ondergrens	Bovengrens	Ondergrens	Bovengrens	Ondergrens	Bovengrens
293,1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
243,1	0,187	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
193,1	0,417	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
143,1	0,717	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	0,000	0,000
90,1	1,180	-0,002	-0,001	-0,001	-0,001	0,000	0,000
60,1	1,584	-0,002	-0,002	-0,001	-0,001	0,000	0,000
30,1	2,276	-0,003	-0,002	-0,002	-0,002	0,000	-0,001
20,4	2,665	-0,003	-0,003	-0,003	-0,002	-0,001	-0,001
14,6	2,999	-0,004	-0,003	-0,003	-0,003	-0,001	-0,001

Kwadratische benadering voor het berekenen van ΔI .

Voor het vlak V is nu gekozen het oppervlak dat voorgesteld wordt door de vergelijking

$$x = \alpha + a(1-a)(0,149 - 0,025\alpha + 0,036\alpha^2)(r_2 - r) + \\ + a(1-a)(0,017 - 0,008\alpha - 0,013\alpha^2)(r_2^2 - r^2)$$

De nu gevonden begrenzingsen van ΔI zijn in tabel II-8 weergegeven. Daar de overeenstemming tussen de lineaire en de kwadratische benadering van ΔI voldoende goed is, was het niet nodig berekeningen uit te voeren voor hogere benaderingen van het oppervlak V.

TABEL II-8

Onder en bovengrens van $\Delta I = \int_0^{\tau_2} \frac{\partial a'}{\partial x} \frac{\partial x}{\partial r} dr$
 bij kwadratische benadering

T °K	τ_2	$\alpha = 0,756$		$\alpha = 0,501$		$\alpha = 0,252$	
		Ondergrens	Bovengrens	Ondergrens	Bovengrens	Ondergrens	Bovengrens
293,1	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
243,1	0,187	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
193,1	0,417	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
143,1	0,717	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001	0,000	0,000
90,1	1,180	-0,002	-0,001	-0,001	-0,001	0,000	0,000
60,1	1,584	-0,002	-0,002	-0,001	-0,001	0,000	0,000
30,1	2,276	-0,003	-0,002	-0,002	-0,001	0,000	0,000
20,4	2,665	-0,003	-0,002	-0,002	-0,002	-0,001	-0,001
14,6	2,999	-0,003	-0,003	-0,002	-0,002	-0,001	-0,001

Uitkomsten van de thermodiffusiefactor

In de tabellen II-9, 10 en 11 zijn de waarden van de thermodiffusiefactor a_T vermeld, die zijn afgeleid uit de meetresultaten. Deze uitkomsten zullen we vergelijken met de metingen die andere experimentatoren hebben verricht. Aangezien niet alle auteurs naast hun meetresultaten ook a_T hebben bepaald, konden we in sommige gevallen slechts vergelijken de gasontmenging, die bij de thermodiffusieproeven is verkregen. We hebben getracht een zo volledig mogelijk overzicht te geven van het werk dat is verricht, ofschoon we ons van de mogelijkheid bewust zijn, experimentele resultaten van sommige auteurs niet te hebben vermeld.

Het mengsel D₂-He. In het gasmengsel dat bestaat uit 21,3% D₂ en 78,6% He zijn door Murphey (Mur 47) metingen verricht in het temperatuurgebied van 194 tot 286°K. Hij vindt als gemiddelde thermodiffusiefactor $a_T = 0,027 \pm 0,003$, een waarde die overeenkomt met onze metingen.

TABEL II-9

Thermodiffusiefactor a_T voor verschillende samenstelling van het mengsel He-H ₂			
T °K	75,6% He en 24,4% H ₂	50,1% He en 49,9% H ₂	25,2% He en 74,8% H ₂
293,1	0,151	0,141	0,135
243,1	0,151	0,141	0,135
193,1	0,150	0,141	0,135
143,1	0,149	0,139	0,134
90,1	0,141	0,133	0,125
60,1	0,136	0,123	0,114
30,1	0,116	0,102	0,092
20,4	0,100	0,088	0,077
14,6	0,090	0,073	0,059

TABEL II-10

Thermodiffusiefactor a_T voor verschillende samenstelling van het mengsel D ₂ -He			
T °K	74,8% D ₂ en 25,2% He	49,2% D ₂ en 51,8% He	25,5% D ₂ en 74,5% He
293,1	0,033	0,030	0,029
243,1	0,033	0,030	0,029
193,1	0,033	0,030	0,029
143,1	0,033	0,030	0,029
90,1	0,032	0,030	0,028
60,1	0,032	0,030	0,028
30,1	0,032	0,029	0,027
20,4	0,031	0,028	0,026

TABEL II-11

Thermodiffusiefactor a_T voor systemen bestaande uit de waterstoftisotopen D_2 , HD en H_2			
T °K	50,4% D_2 en 49,6% HD	49,7% D_2 en 50,3% H_2	49,5% HD en 50,5% H_2
293,1	0,094	0,146	0,076
243,1	0,092	0,145	0,074
193,1	0,087	0,142	0,070
143,1	0,078	0,135	0,064
90,1	0,060	0,110	0,053
60,1	0,042	0,061	0,039

Het mengsel He- H_2 . Voor zover ons bekend zijn de eerste metingen aan het He- H_2 mengsel verricht door Elliot en Masson (Ell 25). Zij gebruikten een katharometer als warmtegeleidingscel. Als gemiddelde uitkomst van een viertal metingen aan het gasmengsel dat ca. 60% He bevat, is over het temperatuurgebied van 273 tot 490°K de gemiddelde thermodiffusiecoëfficiënt $k_T = 0,0348$ verkregen. Hieruit volgt $a_T = 0,145$ een waarde die overeenstemt met de door ons opgegeven thermodiffusiefactor. Bovengenoemde metingen zijn door Heath, Ibbs en Wild (Hea 41) uitgebreid tot gasmengsels van verschillende samenstelling. Ofschoon de thermodiffusiefactoren 20 tot 30% hoger zijn dan de door ons gevonden waarden, komt het verloop van a_T als functie van de concentratie overeen met onze resultaten. Door Grew (Gre 49) is in een mengsel dat 46,4% He bevat de thermodiffusie gemeten in het temperatuurgebied van 90 tot 600°K. Ook deze metingen zijn verricht met behulp van warmtegeleiding. Zijn resultaten blijken geheel overeen te komen met die van ons. Murphey (Mur 47) heeft met behulp van een massaspectrometer de thermodiffusie bepaald in een mengsel dat 19% He bevat. Zijn metingen zijn verricht in het temperatuurgebied van 77 tot 479°K. Hij vindt dat bij toenemende temperatuur de waarde van a_T afneemt van 0,133 tot 0,114, een resultaat dat door geen der onderzoekers is verkregen. Door van Itterbeek, van Paemel en van Lierde (Itt 47) is met behulp van een viscosimeter de thermodiffusie gemeten voor verschillende concentraties tussen 293 en 13°K. Ofschoon de metingen tot ca. 77°K vrij goed overeenstemmen met onze resultaten, is uit de uitkomsten geen

systematisch verloop van a_T als functie van de concentratie af te leiden. Bij waterstof temperaturen worden echter aanzienlijk hogere ontmengingen verkregen. In dit verband zij ook vermeld het werk van de Troyer, van Itterbeek en Rietveld (Tro 51), waarbij eveneens van de viscositeit van de gasmengsels gebruik is gemaakt. De gemeten ontmenging bij 20°K , die gemiddeld 9,8% bedraagt, is aanzienlijk hoger dan die wij hebben gemeten (8,2%). De conclusie dat a_T in dit temperatuurgebied van teken omkeert lijkt ons, gezien de meetnauwkeurigheid die zij bereiken (Rie 61), niet gerechtvaardigd. Een geheel andere meetmethode is ontwikkeld door van Itterbeek en Nihoul (Itt 55, 57) die gebruik maakten van de voortplantingssnelheid van het geluid in gassen. Ofschoon de meetmethode er op gericht is om diffusiecoëfficiënten te meten, zijn door extrapolatie waarden van gasontmengingen verkregen, die veroorzaakt zijn door thermodiffusie. De uitkomsten voor $T = 77,3^\circ\text{K}$ stemmen overeen met onze resultaten, terwijl de ontmenging bij 90°K en 20°K hoger is dan die wij hebben gevonden.

Het mengsel D_2 -HD. Uit de ons ter beschikking staande literatuur hebben we geen gegevens verkregen over metingen die aan dit gasmengsel zijn verricht.

Het mengsel D_2 - H_2 . Door verschillende onderzoekers zijn aan dit mengsel metingen verricht. We zullen allereerst noemen de resultaten van Heath, Ibbs en Wild (Hea 41), die in het temperatuurtraject van 288 tot 373°K een toename van a_T vinden van $0,161$ tot $0,185$ als de fractie aan D_2 in het beginmengsel afneemt van 90 tot 10% . Onze meetresultaten komen goed overeen met die van Murphy (Mur 47) en Grew, Johnson en Neal (Gre 54). Laatstgenoemde auteurs vinden een toename van a_T naarmate het uitgangsmengsel meer D_2 bevat; dit in tegenstelling tot de resultaten van Heath. Tevens liggen deze waarden ca. 10% lager als eerstgenoemden. Recente metingen van Paul, Howard en Watson (Pau 65) in het temperatuurgebied tussen 77 en 289°K gaven als resultaat een toename van a_T naarmate het mengsel rijker werd aan H_2 . Tenslotte vermelden we ook in dit verband het werk van de Troyer (Tro 51) wiens uitkomsten aanzienlijk hoger zijn dan de resultaten van de andere onderzoekers. Zijn conclusie dat het teken van a_T bij ca. 30°K omkeert is niet in tegenspraak met onze resultaten, die in tabel II-5 zijn vermeld.

Het mengsel HD- H_2 . Uit metingen aan mengsels die 2 tot 8% HD bevatten vond Kitagawa (Kit 40) in het temperatuurgebied van 273 tot 873°K een toename van a_T van $0,062$ tot $0,068$. Aangezien het mengsel waarmee wij proeven gedaan hebben $49,5\%$ HD bevatte, kunnen we zijn uitkomsten moeilijk vergelijken met onze resultaten. Hoogstens lijkt ons de uitspraak gewettigd dat beide uitkomsten van de zelfde orde van grootte zijn.

HOOFDSTUK III

DISCUSSIE VAN DE RESULTATEN

Inleiding

In de volgende paragrafen zullen voor de viscositeitscoëfficiënt en de thermodiffusiefactor formules worden gebruikt, welke zijn afgeleid uit de theorie der transportverschijnselen in verdunde gassen. Deze theorie, die ontwikkeld is door Enskog en Chapman (Cha 12,39), geldt strikt genomen voor bolvormige moleculen. Ze is gebaseerd op de volgende onderstellingen:

- a. De gassen zijn van een zodanig lage dichtheid, dat alleen binaire botsingen in het gas optreden, terwijl tevens de gemiddelde vrije weglengte in het gas klein is vergeleken met de macroscopische afmetingen van het vat.
- b. De gradiënten in concentratie, gemiddelde snelheid en temperatuur van het gas worden zo klein verondersteld, dat de fluxen evenredig zijn met de gradienten.
- c. De botsingen tussen de moleculen zijn elastisch.

Verschillende molecuulmodellen

Teneinde de transportgrootheden toegankelijk te maken voor numerieke berekeningen, moet eerst een bepaald potentiaalmodel worden aangenomen om de interactie tussen twee moleculen te kunnen beschrijven. In ons geval behandelen we bolvormige moleculen met een onderlinge wisselwerking, die afhangt van de afstand r tussen de middelpunten. De kracht, die het ene deeltje in het veld van het andere ondervindt, is gelijk aan $K = -\text{grad } \varphi$, waarbij $\varphi = \varphi(r)$ de interactie potentiaal voorstelt. De transportgrootheden kunnen worden berekend met de navolgende modellen:

Het harde bollen model. De potentiaalfunctie φ van het harde bollen model wordt gegeven door de vergelijkingen

$$\begin{aligned} \varphi(r) &= \infty \text{ voor } r < \sigma \\ \varphi(r) &= 0 \text{ voor } r \geq \sigma \end{aligned}$$

σ is hierbij de diameter van het molecuul.

Men herleidt de interactie tussen ongelijksoortige moleculen met behulp van combinatieregels tot de interacties tussen gelijke moleculen. Voor harde bollen moleculen luidt de combinatieregel $\sigma_{12} = (\sigma_{11} + \sigma_{22})/2$ waarbij σ_{11} en σ_{22} de diameters van de componenten

zijn. Deze wijze van combineren vindt naderhand zijn rechtvaardiging in de overeenstemming tussen de theoretische en de experimentele uitkomsten.

Het Lennard-Jones (12-6) model. Van het Lennard-Jones (12-6) model wordt de potentiaalfunctie voorgesteld door de vergelijking

$$\varphi(r) = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Hierin is ϵ de diepte van de potentiaalput en σ de afstand waarvoor $\varphi(r) = 0$. De combinatieregels luiden hier

$$\sigma_{12} = (\sigma_{11} + \sigma_{22})/2 \text{ en } \epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_{11} \epsilon_{22}}$$

Het Buckingham-Corner potentiaal model (Buc 48). In dit potentiaal model, waarin voor de afstotingsterm een exponentiële functie wordt gebruikt, is voor de aantrekkingsterm naast een zesde macht ook nog een achtste macht van de vorm $\left(\frac{\sigma}{r} \right)^8$ aanwezig. Deze vertegenwoordigt de virtuele geïnduceerde dipool - quadrupool aantrekkingsenergie.

Het aangepaste Buckingham potentiaal model (Mas 54). Hiervoor geldt:

$$\varphi(r) = \frac{\epsilon}{1 - 6/S} \left[\frac{6}{S} e^{s(1 - r/r_m)} - \left(\frac{r}{r_m} \right)^6 \right] \text{ voor } r > r_m$$

$$\varphi(r) = \infty \quad \text{voor } r \leq r_m$$

In deze formule is s een potentiaal constante, die een maat is voor de steilheid van de potentiaalfunctie $\varphi(r)$. ϵ is de diepte van de potentiaalput en r_m de waarde waarbij $\varphi = -\epsilon$. Met behulp van ingewikkelde empirische combinatieregels kunnen voor s , r_m en ϵ de waarden voor de wisselwerking tussen de ongelijke moleculen uit die van gelijke worden berekend.

Formules voor de viscositeitscoëfficiënt en de thermodiffusiefactor volgens verschillende benaderingen

De formules der transportgrootheden, die uit de Chapman-Enskog theorie (Cha 39, Hir 54) worden verkregen, bevatten naast combinaties van moleculaire grootheden zoals gewicht en diameter, ook de zo

genaamde botsingsintegralen. Deze integralen zijn op de volgende wijze gedefinieerd:

$$\Omega_{ij}^{(l,s)} = \left(\frac{kT}{2\pi\mu_{ij}} \right)^{1/2} \int_0^\infty \exp(-\gamma_{ij}^2) \gamma_{ij}^{2s+3} Q^l(g_{ij}) d\gamma_{ij}$$

waarbij

$$Q^l(g_{ij}) = 2\pi \int_0^\infty (1 - \cos^l \chi) b db.$$

In deze formule is k de constante van Boltzman, $\mu_{ij} = \frac{m_i m_j}{m_i + m_j}$ de gereduceerde massa van de botsende moleculen i en j met massa m_i resp. m_j , g_{ij} de relatieve snelheid van de botsende deeltjes en $\gamma_{ij}^2 = \frac{1}{2} \mu_{ij} g_{ij}^2 / kT$.

De moleculen worden door de botsing verstrooid over de hoek χ , die een functie is van g en de botsingsparameter b . b is hierbij de afstand waarop de moleculen elkaar zullen passeren indien zij geen wisselwerking op elkaar uitoefenen. De botsingsintegralen $\Omega_{ij}^{(l,s)}$ zijn functies van de temperatuur en van de speciale krachtwet, die werkzaam is tussen de moleculen in het gasmengsel. Deze krachtwet geeft een verband tussen de grootheden χ , b en g . Door differentiatie van $\Omega_{ij}^{(l,s)}$ naar de temperatuur T verkrijgt men de recurrente betrekking

$$\Omega_{ij}^{(l,s+1)} = (S + 3/2) \Omega_{ij}^{(l,s)} + T \frac{d\Omega_{ij}^{(l,s)}}{dT} \quad (3.1)$$

Teneinde de botsingsintegralen meer bruikbaar te maken voor het berekenen van de transportgrootheden, worden de dimensieloze botsingsintegralen $\Omega_{ij}^{(l,s)*}$ gedefinieerd als $\Omega_{ij}^{(l,s)*} = \Omega_{ij}^{(l,s)} / \Omega_{ij \text{ h.b.}}^{(l,s)}$ waarin $\Omega_{ij \text{ h.b.}}^{(l,s)}$ is de overeenkomstige botsingsintegraal van het harde bollen model. Daar hiervoor geldt

$$Q_{\text{h.b.}}^l = \left[1 - \frac{1}{2} \frac{1 + (-1)^l}{1 + l} \right] \pi \sigma^2$$

en

$$\Omega_{\text{h.b.}}^{(l,s)} = \left(\frac{kT}{2\pi\mu} \right)^{1/2} \frac{(S+1)!}{2} Q_{\text{h.b.}}^l$$

volgt hieruit

$$\Omega^{(l,s)*} = \frac{4}{(S+1)! \sigma^2} \left[1 - \frac{1 + (-1)^l}{2(1+l)} \right]^{-1} \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \Omega^{(l,s)} \quad (3.2)$$

Door substitutie van de vergelijking 3.2 in de vergelijking 3.1 gaat deze over in

$$\Omega_{ij}^{(l,s+1)*} = \Omega_{ij}^{(l,s)*} + \frac{T^*}{S+2} \frac{d \Omega_{ij}^{(l,s)*}}{dT^*}; \quad T^* = \frac{kT}{\epsilon} \quad (3.3)$$

Door Kihara (Kih 49) zijn voor verschillende transportgrootheden formules afgeleid die eenvoudiger van vorm zijn dan de formules die volgens de benaderingsmethoden van Chapman en Cowling (Cha 39) zijn verkregen. Uit onderzoeken, welke onder meer verricht zijn door Mason en Rice (Mas 57) om de bruikbaarheid van de afgeleide formules te toetsen, vonden zij dat de formules afgeleid door Kihara, in het algemeen te verkiezen zijn boven die van Chapman en Cowling. De eerste benadering volgens Kihara geeft in veel gevallen een uitkomst die weinig afwijkt van die welke verkregen wordt met de tweede benadering van Chapman en Cowling. De tweede benadering volgens Kihara geeft voor de thermodiffusiefactor van de isotope waterstofmengsels een waarde die ongeveer 2% hoger is dan de waarde die verkregen wordt volgens de eerste benadering. Voor helium-waterstofmengsels is deze verbetering 4%.

Gezien de nauwkeurigheid van ca. 3% waarmee de thermodiffusiefactoren experimenteel zijn bepaald, en gezien de extreme gecompliceerdheid van dit soort uitdrukkingen, hebben we mede vanwege het benaderend model voor de interactie ons bij de verdere berekeningen bepaald tot het gebruiken van de eerste benadering volgens Kihara. Voor de viscositeit van een gas geldt in eerste benadering

$$[\eta] = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi} m k T}{\pi \sigma^2 \Omega^{(2,2)*}} \quad (3.4)$$

terwijl in de formule voor de viscositeit van een mengsel van twee gassen de vorm

$$[\eta_{12}]_1 = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{2\pi} \mu_{12} kT}{\pi \sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{(2,2)*}} \quad (3.5)$$

voorkomt. De eerste benadering voor de thermodiffusiefactor is

$$[\alpha_T]_1 = (6 C_{12}^* - 5) \frac{x_1 S_1 - x_2 S_2}{x_1^2 Q_1 + x_2^2 Q_2 + x_1 x_2 Q_{12}} \quad (3.6)$$

waarin volgens Chapman-Cowling de hierin voorkomende termen de volgende betekenis hebben

$$S_1 = \frac{m_1}{m_2} \left(\frac{2m_2}{m_1 + m_2} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{\Omega_{11}^{(2,2)*}}{\Omega_{12}^{(1,1)*}} \right] \left(\frac{\sigma_{11}}{\sigma_{12}} \right)^2 - \frac{4m_1 m_2 A_{12}^*}{(m_1 + m_2)^2} - \frac{15m_2(m_2 - m_1)}{2(m_1 + m_2)^2}$$

$$Q_1 = \frac{2}{m_2(m_1 + m_2)} \left(\frac{2m_2}{m_1 + m_2} \right)^{\frac{1}{2}} \left[\frac{\Omega_{11}^{(2,2)*}}{\Omega_{12}^{(1,1)*}} \right] \left(\frac{\sigma_{11}}{\sigma_{12}} \right)^2 \cdot \left[\left(\frac{5}{2} - \frac{6}{5} B_{12}^* \right) m_1^2 + 3m_2^2 + \frac{8}{5} m_1 m_2 A_{12}^* \right]$$

$$Q_{12} = 15 \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 - m_2} \right)^2 \left(\frac{5}{2} - \frac{6}{5} B_{12}^* \right) + \frac{4m_1 m_2 A_{12}^*}{(m_1 + m_2)^2} \cdot \left(11 - \frac{12}{5} B_{12}^* \right) + \frac{8(m_1 + m_2)}{5(m_1 m_2)^{\frac{1}{2}}} \left[\frac{\Omega_{11}^{(2,2)*}}{\Omega_{12}^{(1,1)*}} \right] \left[\frac{\Omega_{22}^{(2,2)*}}{\Omega_{12}^{(1,1)*}} \right] \left(\frac{\sigma_{11}}{\sigma_{12}} \right)^2 \left(\frac{\sigma_{22}}{\sigma_{12}} \right)^2$$

$$A_{12}^* = \Omega_{12}^{(2,2)*} / \Omega_{12}^{(1,1)*}, \quad B_{12}^* = (5\Omega_{12}^{(1,2)*} - 4\Omega_{12}^{(1,3)*}) / \Omega_{12}^{(1,1)*},$$

$$C_{12}^* = \Omega_{12}^{(1,2)*} / \Omega_{12}^{(1,1)*}$$

S_2 en Q_2 verkrijgt men uit de formules van S_1 en Q_1 door verwisseling der indices 1 en 2. De thermodiffusiefactor volgens Kihara vindt men uit de voorafgaande formules door hierin voor B_{12}^* de waarde $5/4$ te substitueren. De formules 3.4, 5 en 6 zijn verkregen met behulp van een klassieke theorie. In bovengenoemde formules is het zware molecuul steeds met de index 1 aangeduid, terwijl aan het lichte de index 2 is gegeven. De uitdrukkingen voor de viscositeit en de thermodiffusiefactor zijn ook geldig in het quanteuze geval. Aangezien deze quantumeffecten in alle door ons onderzochte mengsels een belangrijke rol spelen, zullen deze in de volgende paragraaf uitvoerig worden besproken. Tenslotte zij opgemerkt dat verschillende auteurs hebben getracht de theorie uit te breiden tot het geval van een niet bolsymmetrische massaverdeling in het molecuul. Hierop zal nader worden ingegaan bij het bespreken van de meetresultaten der waterstofisotopen mengsels.

De quantummechanische invloed op de thermodiffusiefactor

Beschouwt men de eerste benadering van de thermodiffusiefactor $[a_T]$, dan blijken in formule 3.6 de botsingsintegralen $\Omega^{(1,1)*}$, $\Omega^{(1,2)*}$, $\Omega^{(2,2)*}$ en $\Omega^{(1,3)*}$ een bijdrage te kunnen leveren tot de quanteuze afwijkingen van $[a_T]$, bij lage temperaturen. Voor verschillende potentiaalmodellen zijn deze botsingsintegralen reeds geruime tijd geleden berekend volgens de wetten der klassieke mechanica. Wanneer bij lagere temperaturen de diffractie effecten belangrijk gaan worden, moet voor de berekening der botsingsintegralen een correctie worden aangebracht. Volgens de Boer en Bird (Boe 51) kan dit gedaan worden met behulp van een nieuwe parameter, de zogenaamde gereduceerde Broglie-golflengte Λ .

$$\Lambda_{ij}^* = h / \sigma_{ij} \sqrt{2 \mu_{ij} \epsilon_{ij}}$$

Het bepalen der botsingsintegralen uit experimentele gegevens over viscositeit en thermodiffusie zal in de volgende paragraaf worden besproken. Zowel door Imam-Rahajoe, (Ima 64) als door Munn (Mun 65) zijn de botsingsintegralen quanteuze berekend in het temperatuurgebied van $T^* = 0,3$ tot $20,0$ voor verschillende waarden van Λ . Met behulp van deze waarden hebben we de quanteuze thermodiffusiefactoren uitgerekend. Hiertoe hebben we voor niet getabelleerde waarden van T^* en Λ^* de interpolatiemethode van Aitken (Ait 63) toegepast op de krommen die men verkrijgt door $\Omega^{(i,j)*}$ te beschouwen als een

functie van $1 + \log T^*$. We hebben deze methode gekozen omdat de wijze van interpoleren zeer geschikt is om in rekenmachines te worden toegepast. Tevens bleken de zo verkregen botsingsintegralen in de laatste decimaal slechts enkele eenheden te verschillen met de waarden die in de tabellen van Imam-Rahajoe worden vermeld. Aangezien het L.J.-potentiaalmodel in meerdere gevallen voor thermodiffusie niet zo'n goede beschrijving geeft van de waargenomen verschijnselen, hebben we getracht een zo goed mogelijke quanteuze benadering voor het Buck. (exp-6) model te verkrijgen. Hiertoe hebben we aangenomen dat voor ieder paar waarden van T^* en $\Lambda_{r_m}^*$ de evenredigheid geldt:

$$\frac{\Omega_{\text{Buck.}}^*(\Lambda_{r_m}^*)}{\Omega_{\text{L.J.}}^*(\Lambda_{r_m}^*)} = \frac{\Omega_{\text{Buck.}}^*(\Lambda_{r_m}^* = 0)}{\Omega_{\text{L.J.}}^*(\Lambda_{r_m}^* = 0)}$$

Bij het L.J. model is $\Lambda_{r_m}^* = \Lambda^*/\sqrt{2}$

Voor $\Lambda_{r_m}^*$ zijn bij het Buck.(exp-6) model de waarden genomen uit literatuur van Mason en Rice (Mas 54). Deze zijn vermeld in tabel III-1. Voor het berekenen van de waarden van $[a_T]_1$ met dit potentiaalmodel moesten tevens verscheidene interpolaties worden uitgevoerd naar de steilheid s . Alle noodzakelijke interpolaties evenals het uitrekenen der thermodiffusiefactoren zijn verricht met de I.B.M. 1410 computer van het I.B.M. Ontwikkelings Laboratorium te Uithoorn. De hiertoe benodigde rekentijd bedroeg ongeveer vijftig minuten. Een discussie van de verkregen resultaten zal bij elk der onderzochte gasmengsels worden gehouden.

Het bepalen van quanteuze botsingsintegralen uit experimentele gegevens

Zoals reeds is aangekondigd kunnen we ook uit de ons ter beschikking staande experimentele gegevens waarden berekenen van quanteuze botsingsintegralen. We zullen de mogelijkheden die hiervoor bestaan bespreken. De botsingsintegraal $\Omega^{(1,1)*}$ komt voor in de eerste benadering van de formule van de diffusiecoëfficiënt:

$$[D_{12}]_1 = \frac{3}{8 n \sigma_{12}^2} \left(\frac{RT}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12}^*)}$$

Hierin zijn m_1 en m_2 de massa's der twee molecuulsoorten, R is de gas constante en n de moleculaire dichtheid. σ_{12} is een afmeting die karakteristiek is voor de wisselwerking tussen een molecuul van het type 1 en een van het type 2. Nu zijn er in het gebied der lage temperaturen nog weinig diffusiemetingen verricht. Als gevolg daarvan kennen wij vrijwel geen quantummechanische waarden van $\Omega_{12}^{(1,1)*}$. De botsingsintegraal $\Omega_{12}^{(1,2)*}$ komt behalve in de thermodiffusiefactor ook voor in de tweede orde benadering van de diffusiecoëfficiënt. Op grond van het voorgaande is het duidelijk dat ook van deze botsingsintegraal zeer weinig experimentele gegevens bekend zijn. De botsingsintegraal $\Omega^{(2,2)*}$ daarentegen komt voor in de formules 3.4 en 3.5 van de viscositeit van gassen. Mede dank zij het werk van Coremans (Cor 58) en Rietveld (Rie 61), welke onderzoekers de viscositeit van gassen en gasmengsels hebben bepaald, konden nauwkeurige waarden van deze botsingsintegralen worden verkregen. Het is nu dan ook mogelijk met behulp van de experimentele waarden van de thermodiffusiefactoren en de viscositeiten de waarden van $\Omega^{(1,1)*}$ en $\Omega^{(1,2)*}$ te bepalen. Hiertoe maken we gebruik van de recurrente betrekking 3.3. Voor $l = s = 1$ gaat deze formule over in de vorm

$$\Omega_{12}^{(1,2)*} = \Omega_{12}^{(1,1)*} + \frac{T_{12}^*}{3} \frac{d\Omega_{12}^{(1,1)*}}{dT^*}$$

Voor het berekenen van $\Omega_{12}^{(1,1)*}$ en $\Omega_{12}^{(1,2)*}$ uit de experimentele waarden van η en a_T gaan we uit van de formule van de thermodiffusiefactor zoals die gegeven is door Kihara. Na invoering van de relaties 3.4 en 3.5 gaan S_1 (resp. S_2), Q_1 (resp. Q_2) en Q_{12} over in

$$S_1 = \frac{m_1 [\eta_{12}]_1}{m_2 [\eta_{11}]_1} A_{12}^* - 4 \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} A_{12}^* - \frac{15 m_2 (m_2 - m_1)}{2 (m_1 + m_2)^2}$$

$$Q_1 = \frac{2}{m_2 (m_1 + m_2)} A_{12}^* \frac{[\eta_{12}]_1}{[\eta_{11}]_1} (m_1^2 + 3 m_2^2 + \frac{8}{5} m_1 m_2 A_{12}^*)$$

$$Q_{12} = 15 \left(\frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 + 32 \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} A_{12}^* + \frac{8}{5} \frac{(m_1 + m_2)^2}{2 m_1 m_2} \cdot$$

$$\cdot \frac{[\eta_{12}]_1^2}{[\eta_{11}]_1 [\eta_{22}]_1} A_{12}^{*2}$$

Aangezien $A_{12}^* \approx 1$ ontwikkelen we $\frac{x_1^2 Q_1 + x_2^2 Q_2 + x_1 x_2 Q_{12}}{x_1 S_1 - x_2 S_2}$ naar machten van $(A_{12}^* - 1)$. Na substitutie in de vergelijking 3.6 is deze tenslotte te schrijven als

$$6 C_{12}^* - 5 = a_T \{ L_0 + L_1 (A_{12}^* - 1) + \dots \} \quad (3.7)$$

Het blijkt geen zin te hebben om hogere machten van $(A_{12}^* - 1)$ in de vergelijking 3.7 op te nemen, aangezien a_T hiervoor experimenteel niet voldoende nauwkeurig bekend is.

Bedenkt men voorts dat

$$C_{12}^* = \Omega_{12}^{(1,2)*} / \Omega_{12}^{(1,1)*} \text{ en } A_{12}^* = \Omega_{12}^{(2,2)*} / \Omega_{12}^{(1,1)*}$$

waarbij de waarde van $\Omega_{12}^{(2,2)*}$ bekend is uit de viscositeitsmetingen, dan is in te zien dat de vergelijking 3.7 geschreven kan worden als

$$\Omega_{12}^{(1,2)*} = p(T_{12}^*) \Omega_{12}^{(1,1)*} + q(T_{12}^*)$$

De in deze vergelijking voorkomende functies $p(T^*)$ en $q(T^*)$ zijn bepaald door experimentele waarden, verkregen uit de viscositeits- en thermodiffusiemetingen en door de moleculaire parameters van het potentiaalmodel, waarvoor de berekening wordt uitgevoerd. Gecombineerd met de betrekking

$$\Omega_{12}^{(1,2)*} = \Omega_{12}^{(1,1)*} + \frac{T_{12}^*}{3} \frac{d \Omega_{12}^{(1,1)*}}{d T_{12}^*} \text{ geeft dit als oplossing voor } \Omega_{12}^{(1,1)*}:$$

$$\Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{121}^*) = e^{\int_{T_0^*}^{T_1^*} \frac{3(p-1)}{T^*} dT^*} \cdot \left\{ \Omega_{12}^{(1,1)*}(T_0^*) + \int_{T_0^*}^{T_1^*} \frac{3q}{T^*} e^{-\int_{T_0^*}^{T^*} \frac{3(p-1)}{T^*} dT^*} dT^* \right\}$$

Voor $T_{12_0}^*$ wordt een temperatuur gekozen waarbij men kan verwachten dat de $^{12}_0$ quantummechanische invloeden te verwaarlozen zijn. Hiervoor is gekozen $293,1^\circ\text{K}$, de hoogste temperatuur waarbij de thermodiffusiefactor van elk mengsel is gemeten. Door een potentiaalmodel te kiezen waarvan $\Omega^{(1,1)*}(T_0^*)$ en $\Omega^{(1,2)*}(T_0^*)$ voldoen aan de vergelijking

$$\Omega_{12}^{(1,2)*}(T_{12_0}^*) = p(T_{12_0}^*) \Omega_{12}^{(1,1)*}(T_{12_0}^*) + q(T_{12_0}^*)$$

kan men door numerieke integratie de overige waarden van $\Omega_{12}^{(1,1)*}$ en $\Omega_{12}^{(1,2)*}$ over het gehele gemeten temperatuurgebied berekenen. Tevens worden hieruit de waarden van C_{12}^* gevonden. We hebben deze rekenmethode toegepast op de gemeten He-H₂ mengsels, daar van dit stelsel de thermodiffusiefactoren gemeten zijn in het gebied van 15 tot 300°K . De uit de experimenten verkregen waarden van de botsingsintegralen zullen bij de bespreking der resultaten aan He-H₂ mengsels worden vergeleken met de quanteuze botsingsintegralen van Imam-Rahajoe.

Vergelijking van de uitkomsten der metingen aan D₂-He mengsels met de theorie

De thermodiffusiefactoren van de drie gemeten D₂-He mengsels zijn berekend met behulp van de volgende potentiaalmodellen:

- a. Het Lennard-Jones (12-6) model
- b. Het modified Buckingham (exp-6) model

Als potentiaalparameters zijn de waarden gekozen die staan in tabel III-1. Met de eerste benadering volgens Chapman-Cowling en volgens Kihara zijn deze berekeningen zonder als met quantummechanische correcties uitgevoerd. De resultaten staan vermeld in de tabellen III-2, 3 en 4. Teneinde de experimentele uitkomsten overzichtelijk te kunnen vergelijken met de berekende waarden, hebben we de thermodiffusiefactoren van het mengsel dat bestaat uit 50% D₂ en 50% He in fig. 1 als functie van de temperatuur uitgezet. Opgemerkt zij dat de 75-25% en 25-75% mengsels bij het in grafiek brengen een geheel analoog beeld geven. Ofschoon bij 300°K de gemeten waarden van a_T goed overeenkomen met de berekende uitkomsten, kunnen we als gevolg van de meetonnauwkeurigheid geen conclusie trekken betreffende voorkeur voor het L.J. (12-6) of het Buck. (exp-6) moleculaire potentiaalmodel. Door het kleine massaverschil tussen D₂ en He

is de thermodiffusiefactor van dit systeem aanzienlijk kleiner dan van de andere gemeten mengsels. Daar de relatieve fout van a_T ongeveer 10% bedraagt, kan er evenmin een uitspraak gedaan worden over het verloop van a_T als functie van de concentratie. Als gevolg van deze grote onzekerheid hebben we dan ook geen botsingsintegralen berekend uit de experimentele gegevens. Vergelijken we van de thermodiffusiefactor echter de berekende klassieke en quanteuze waarden met de experimentele a_T , dan zien we dat de klassieke waarden tot circa 130°K aansluiting geven, terwijl dit voor de quanteuze waarden tot ongeveer 30°K geldt. Uit deze beschouwingen blijkt dus dat na het aanbrengen van quantummechanische correcties de theorie in het temperatuurgebied van 30° tot 300°K voor D₂-He mengsels een goede beschrijving geeft van de door ons waargenomen thermodiffusie.

TABEL III-1

Potential parameters en De Broglie-golflengten van verschillende gassen									
Gas of mengsel	L.J. (12-6) model					Buck. (exp-6) model			
	ϵ/k °K	σ Å	r_m Å	$\Lambda^*(\sigma)$	$\Lambda^*(r_m)$	ϵ/k °K	S	r_m Å	$\Lambda^*(r_m)$
D ₂	37,0	2,928	3,287	1,224	1,091	37,3	14,0	3,337	1,070
He	10,22	2,556	2,869	2,676	2,385	9,16	12,4	3,135	2,305
D ₂ -He	19,45	2,742	3,076	1,805	1,609	18,27	13,22	3,244	1,575
H ₂	37,0	2,928	3,287	1,730	1,541	37,3	14,0	3,337	1,512
He-H ₂	19,45	2,742	3,076	2,209	1,969	18,27	13,22	3,244	1,927
HD	37,0	2,928	3,287	1,413	1,259	37,3	14,0	3,337	1,235
D ₂ -HD	37,0	2,928	3,287	1,322	1,178	37,3	14,0	3,337	1,155
D ₂ -H ₂	37,0	2,928	3,287	1,499	1,336	37,3	14,0	3,337	1,310
HD-H ₂	37,0	2,928	3,287	1,580	1,408	37,3	14,0	3,337	1,381

TABEL III-2

Berekende waarden van de thermodiffusiefactor [a_T], van het gasmengsel dat bestaat uit 25% D ₂ en 75% He										
T*	L.J. (12-6) model					Buck. (exp-6) model				
	T °K	klassiek		quanteus		T °K	klassiek		quanteus	
		C.C.	Kih.	C.C.	Kih.		C.C.	Kih.	C.C.	Kih.
0,6	11,7	-0,006	-0,006	-0,006	-0,006	11,0	-0,005	-0,005	-0,007	-0,007
0,8	15,6	-0,004	-0,004	0,011	0,011	14,6	-0,004	-0,004	0,008	0,008
1,0	19,5	0,002	0,002	0,020	0,021	18,3	-0,000	-0,000	0,016	0,016
1,2	23,3	0,007	0,007	0,025	0,026	21,9	0,004	0,005	0,020	0,020
1,6	31,1	0,015	0,015	0,031	0,031	29,2	0,012	0,012	0,024	0,025
2,0	38,9	0,020	0,021	0,031	0,032	36,5	0,016	0,017	0,025	0,026
4,0	77,8	0,028	0,029	0,031	0,032	73,1	0,023	0,024	0,026	0,026
6,0	116,7	0,029	0,030	0,031	0,032	109,6	0,025	0,025	0,026	0,027
8,0	155,6	0,030	0,031	0,031	0,032	146,2	0,025	0,026	0,026	0,027
10,0	194,5	0,030	0,031	0,031	0,031	182,7	0,025	0,026	0,026	0,026
14,0	272,3	0,031	0,032	0,030	0,031	255,8	0,026	0,026	0,025	0,026

TABEL III-3

Berekende waarden van de thermodiffusiefactor [a_T], van het gasmengsel dat bestaat uit 50% D ₂ en 50% He											
T*	L.J. (12-6) model					Buck. (exp-6) model					
	T °K	klassiek		quanteus		T °K	klassiek		quanteus		
		C.C.	Kih.	C.C.	Kih.		C.C.	Kih.	C.C.	Kih.	
0,6	11,7	-0,005	-0,005	-0,006	-0,006	11,0	-0,004	-0,004	-0,006	-0,006	
0,8	15,6	-0,003	-0,003	0,011	0,011	14,6	-0,004	-0,004	0,008	0,008	
1,0	19,5	0,001	0,001	0,020	0,021	18,3	-0,000	-0,000	0,016	0,016	
1,2	23,3	0,006	0,007	0,025	0,026	21,9	0,004	0,004	0,020	0,021	
1,6	31,1	0,014	0,015	0,030	0,031	29,2	0,011	0,012	0,025	0,026	
2,0	38,9	0,019	0,020	0,031	0,032	36,5	0,016	0,016	0,026	0,027	
4,0	77,8	0,027	0,028	0,030	0,031	73,1	0,023	0,023	0,025	0,026	
6,0	116,7	0,028	0,029	0,029	0,030	109,6	0,023	0,024	0,024	0,025	
8,0	155,6	0,028	0,029	0,029	0,030	146,2	0,023	0,024	0,024	0,025	
10,0	194,5	0,028	0,029	0,029	0,030	182,7	0,023	0,024	0,024	0,024	
14,0	272,3	0,029	0,030	0,028	0,029	255,8	0,023	0,024	0,023	0,024	

TABEL III-4

Berekende waarden van de thermodiffusiefactor [a_T], van het gasmengsel dat bestaat uit 75% D ₂ en 25% He										
T^*	L.J. (12-6) model					Buck. (exp-6) model				
	T °K	klassiek		quanteus		T °K	klassiek		quanteus	
		C.C.	Kih.	C.C.	Kih.		C.C.	Kih.	C.C.	Kih.
0,6	11,7	-0,005	-0,005	-0,005	-0,005	11,0	-0,004	-0,004	-0,006	-0,006
0,8	15,6	-0,003	-0,003	0,010	0,010	14,6	-0,003	-0,003	0,007	0,008
1,0	19,5	0,001	0,001	0,019	0,020	18,3	-0,000	-0,000	0,015	0,016
1,2	23,3	0,006	0,006	0,025	0,025	21,9	0,004	0,004	0,020	0,021
1,6	31,1	0,014	0,014	0,030	0,030	29,2	0,011	0,011	0,025	0,026
2,0	38,9	0,019	0,019	0,031	0,032	36,5	0,016	0,016	0,026	0,027
4,0	77,8	0,026	0,027	0,030	0,031	73,1	0,022	0,022	0,024	0,025
6,0	116,7	0,027	0,028	0,028	0,029	109,6	0,022	0,023	0,023	0,024
8,0	155,6	0,027	0,028	0,028	0,028	146,2	0,022	0,023	0,022	0,023
10,0	194,5	0,027	0,028	0,027	0,028	182,7	0,022	0,022	0,022	0,022
14,0	272,3	0,027	0,028	0,027	0,028	255,8	0,022	0,022	0,021	0,022

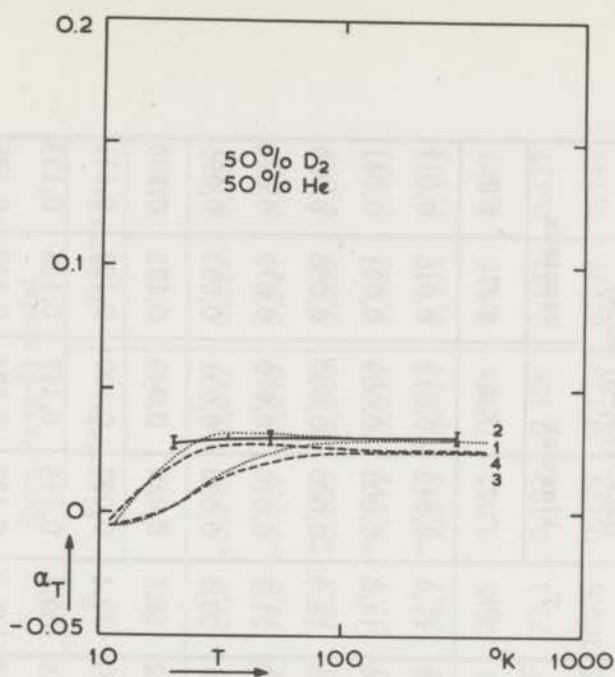


Fig. 1. α_T van D_2 -He als functie van de temperatuur T .

— Experimentele waarden.

1. Berekende waarden volgens het L.J. (12-6) model, klassiek.
2. Berekende waarden volgens het L.J. (12-6) model, quanteus.
3. Berekende waarden volgens het Buck. (exp-6) model, klassiek.
4. Berekende waarden volgens het Buck. (exp-6) model, quanteus.

Vergelijking van de uitkomsten der metingen aan He- H_2 mengsels met de theorie

Van de gemeten He- H_2 mengsels zijn de thermodiffusiefactoren op gelijke wijze berekend als bij de D_2 -He mengsels. De uitkomsten zijn vermeld in de tabellen III-5, 6 en 7. Ook nu hebben we voor het mengsel dat bestaat uit 50% He en 50% H_2 in fig. 2 de experimentele en berekende thermodiffusiefactoren logaritmisch als functie van de temperatuur uitgezet. De relatieve fout in de experimentele waarden bedraagt ongeveer 3%. Fig. 2 bevestigt de indruk die wij al hadden op grond van de resultaten voor de D_2 -He mengsels. Bij hogere temperaturen is de overeenstemming met de berekeningen goed. Men kan

TABEL III - 5

Berekende waarden van de thermodiffusiefactor $[a_T]$, van het gasmengsel dat bestaat uit 25% He en 75% H ₂										
T^*	L.J. (12-6) model					Buck. (exp-6) model				
	T	klassiek		quanteus		T	klassiek		quanteus	
		°K	C.C.	Kih.	C.C.		Kih.	°K	C.C.	Kih.
0,6	11,7	-0,011	-0,011	0,018	0,018	11,0	-0,012	-0,012	0,016	0,017
0,8	15,6	-0,007	-0,007	0,043	0,044	14,6	-0,009	-0,009	0,041	0,041
1,0	19,5	0,003	0,003	0,062	0,063	18,3	-0,000	-0,000	0,058	0,060
1,2	23,3	0,014	0,014	0,076	0,078	21,9	0,010	0,010	0,072	0,074
1,6	31,1	0,034	0,034	0,096	0,099	29,2	0,030	0,031	0,093	0,095
2,0	38,9	0,052	0,053	0,109	0,112	36,5	0,048	0,049	0,105	0,108
4,0	77,8	0,105	0,107	0,135	0,139	73,1	0,097	0,100	0,128	0,131
6,0	116,7	0,124	0,127	0,142	0,145	109,6	0,115	0,117	0,136	0,133
8,0	155,6	0,133	0,136	0,144	0,148	146,2	0,122	0,124	0,133	0,136
10,0	194,5	0,138	0,142	0,145	0,148	182,7	0,124	0,126	0,130	0,133
14,0	272,3	0,143	0,146	0,145	0,149	255,8	0,124	0,126	0,126	0,129

TABEL III-6

Berekende waarden van de thermodiffusiefactor [a_T], van het gasmengsel dat bestaat uit 50% He en 50% H ₂										
T^*	L.J. (12-6) model					Buck. (exp-6) model				
	T °K	klassiek		quanteus		T °K	klassiek		quanteus	
		C.C.	Kih.	C.C.	Kih.		C.C.	Kih.	C.C.	Kih.
0,6	11,7	-0,012	-0,012	0,022	0,022	11,0	-0,013	-0,012	0,019	0,020
0,8	15,6	-0,008	-0,008	0,050	0,052	14,6	-0,010	-0,010	0,047	0,049
1,0	19,5	0,003	0,003	0,071	0,073	18,3	-0,000	-0,000	0,066	0,068
1,2	23,3	0,015	0,015	0,086	0,089	21,9	0,011	0,011	0,080	0,083
1,6	31,1	0,037	0,038	0,106	0,101	29,2	0,033	0,034	0,101	0,104
2,0	38,9	0,057	0,059	0,118	0,123	36,5	0,052	0,054	0,113	0,117
4,0	77,8	0,111	0,115	0,141	0,147	73,1	0,102	0,106	0,132	0,137
6,0	116,7	0,129	0,135	0,147	0,153	109,6	0,119	0,123	0,137	0,141
8,0	155,6	0,138	0,144	0,149	0,155	146,2	0,125	0,130	0,136	0,141
10,0	194,5	0,143	0,149	0,149	0,155	182,7	0,127	0,131	0,134	0,138
14,0	272,3	0,148	0,153	0,150	0,156	255,8	0,127	0,132	0,129	0,134

TABEL III-7

Berekende waarden van de thermodiffusiefactor [a_T], van het gasmengsel dat bestaat uit 75% He en 25% H ₂										
T^*	L.J. (12-6) model					Buck. (exp-6) model				
	T °K	klassiek		quanteus		T °K	klassiek		quanteus	
		C.C.	Kih.	C.C.	Kih.		C.C.	Kih.	C.C.	Kih.
0,6	11,7	-0,014	-0,014	0,027	0,028	11,0	-0,014	-0,014	0,024	0,025
0,8	15,6	-0,009	-0,009	0,061	0,064	14,6	-0,011	-0,011	0,056	0,058
1,0	19,5	0,004	0,004	0,082	0,087	18,3	-0,000	-0,000	0,076	0,080
1,2	23,3	0,017	0,018	0,098	0,103	21,9	0,013	0,013	0,090	0,095
1,6	31,1	0,042	0,044	0,117	0,123	29,2	0,037	0,039	0,110	0,116
2,0	38,9	0,063	0,066	0,129	0,136	36,5	0,057	0,060	0,121	0,127
4,0	77,8	0,118	0,125	0,149	0,157	73,1	0,108	0,114	0,138	0,145
6,0	116,7	0,136	0,144	0,153	0,162	109,6	0,124	0,130	0,141	0,148
8,0	155,6	0,144	0,152	0,155	0,164	146,2	0,130	0,136	0,140	0,147
10,0	194,5	0,149	0,157	0,155	0,164	182,7	0,131	0,138	0,138	0,144
14,0	272,3	0,154	0,162	0,156	0,164	255,8	0,132	0,138	0,134	0,140

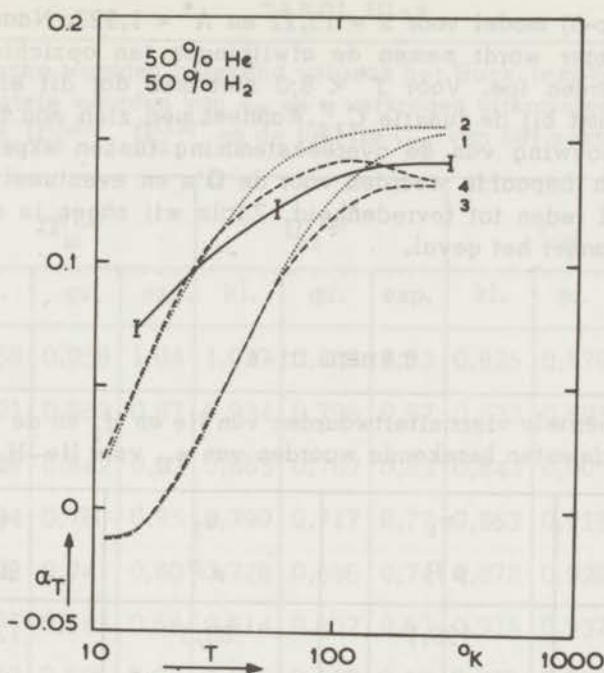


Fig. 2. a_T van He-H₂ als functie van de temperatuur T.
Voor de betekenis der krommen zie fig. 1.

door een geschikte keuze van de potentiaalparameters zeker aansluiting verkrijgen boven de 100°K. Hoewel de quantumcorrecties de goede kant op werken, blijft toch het theoretisch berekende temperatuurverloop steiler dan het experimenteel gevonden resultaat. Voorts blijkt het niet erg gevoelig te zijn voor het potentiaalmodel. Voor een juiste beoordeling van de betekenis van deze afwijking is het goed zich te realiseren dat het temperatuurverloop vooral bepaald wordt door de grootte $(6C_{12}^* - 5)$, waarbij C_{12}^* nooit veel afwijkt van 5/6. Ook al is dus het potentiaalmodel goed genoeg om de diverse Ω 's met een redelijke nauwkeurigheid te geven, dan nog kunnen bij de thermodynamische factoren grote afwijkingen optreden. Zeker wanneer wij de resultaten bestuderen in het gebied waar a_T door nul gaat. Dit wordt verder geïllustreerd door de botsingsintegralen en de waarden van C_{12}^* zoals die uit de experimentele gegevens worden berekend. Bij deze berekening zijn we uitgegaan van $a_T = 0,141 \pm 0,003$ bij 293°K en $\Omega_{12}^{(2,2)*} = 0,552$, verkregen uit $[\eta_{12}]_1 = 128,9 \mu\text{P}$. Verder hebben we de viscositeitswaarden η uit tabel III-8 gebruikt. In tabel III-9 zijn de uitkomsten verzameld evenals de berekende waarden van

het Buck. (exp-6) model voor $s = 13,22$ en $\Lambda^* = 1,927$. Naarmate de temperatuur lager wordt nemen de afwijkingen ten opzichte van de klassieke waarden toe. Voor $T^* < 8,0$ ziet men dat dit effect zeer duidelijk uitkomt bij de functie C_{12}^* . Wanneer men zich zou beperken tot een beschouwing van de overeenstemming tussen experimenteel en theoretisch bepaalde waarden voor de Ω 's en eventueel voor C_{12}^* dan is er veel reden tot tevredenheid. Zoals wij zagen is dit echter voor α_T niet langer het geval.

TABEL III-8

Experimentele viscositeitwaarden van He en H ₂ en de uit experimenten berekende waarden van η_{12} voor He-H ₂			
T °K	η_1 μP	η_2 μP	η_{12} μP
293,1	196,1	88,5	128,9
243,1	172,8	77,3	112,6
193,1	149,9	66,8	97,8
143,1	125,2	54,4	80,3
90,1	91,2	39,1	59,4
60,1	70,4	28,4	45,4
30,1	46,3	15,7	27,8
20,4	35,4	10,8	20,4
14,6	28,6	7,9	15,1

TABEL III-9

Theoretische waarden berekend volgens het Buck. (exp-6) model en uit experimentele waarden van a_T en η verkregen uitkomsten der botsingsintegralen $\Omega_{12}^{(1,1)*}$, $\Omega_{12}^{(1,2)*}$ en de functie C_{12}^* van het systeem He-H₂.

T^*	$\Omega_{12}^{(1,1)*}$			$\Omega_{12}^{(1,2)*}$			C_{12}^*		
	kl.	qu.	exp.	kl.	qu.	exp.	kl.	qu.	exp.
0,8	1,258	0,959	1,04	1,037	0,843	0,93	0,825	0,879	0,890 ±0,002
1,0	1,121	0,889	0,97	0,934	0,796	0,87	0,833	0,895	0,896 ±0,002
1,2	1,026	0,842	0,92	0,865	0,762	0,83	0,843	0,905	0,903 ±0,002
1,6	0,904	0,780	0,85	0,790	0,717	0,77	0,863	0,919	0,910 ±0,002
2,0	0,829	0,741	0,80	0,728	0,686	0,74	0,878	0,926	0,914 ±0,002
4,0	0,671	0,643	0,68	0,614	0,602	0,63	0,915	0,937	0,925 ±0,002
6,0	0,610	0,596	0,62	0,565	0,559	0,58	0,926	0,939	0,930 ±0,002
8,0	0,574	0,565	0,59	0,534	0,530	0,55	0,931	0,938	0,933 ±0,002
10,0	0,548	0,542	0,56	0,511	0,508	0,52	0,932	0,932	0,933 ±0,002
14,0	0,512	0,509	0,52	0,477	0,475	0,49	0,933	0,934	0,935 ±0,002

Vergelijking van de uitkomsten der metingen van de systemen D₂-HD, D₂-H₂ en HD-H₂ met de theorie

In deze paragraaf zullen de resultaten van metingen van de mengsels die bestaan uit waterstofisotopen worden vergeleken met de theorie van Chapman en Enskog. Hiertoe hebben we ook nu weer $[a_T]_1$ met het L.J. (12-6) en het Buck. (exp-6) model met klassieke en quanteuze botsingsintegralen berekend. De uitkomsten zijn vermeld in de tabellen III-10, 11 en 12. Bij nadere beschouwing blijkt er in bovengenoemde mengsels een belangrijk onderscheid gemaakt te kunnen worden tussen het mengsel D₂-H₂ en de twee mengsels die HD bevatten. Daarom willen wij de beide groepen mengsels apart bespreken.

TABEL III-10

Berekende waarden van de thermodiffusiefactor $[a_T]_1$ van het gasmengsel dat bestaat uit 50% D ₂ en 50% H ₂										
T*	L.J. (12-6) model					Buck. (exp-6) model				
	T °K	klassiek		quanteus		T °K	klassiek		quanteus	
		C.C.	Kih.	C.C.	Kih.		C.C.	Kih.	C.C.	Kih.
0,6	22,2	-0,018	-0,018	-0,043	-0,044	22,4	-0,008	-0,008	-0,035	-0,035
0,8	29,6	-0,012	-0,012	-0,001	-0,001	29,8	-0,005	-0,005	0,003	0,003
1,0	37,0	0,005	0,005	0,033	0,034	37,3	0,008	0,008	0,033	0,034
1,2	44,4	0,023	0,023	0,059	0,061	44,8	0,024	0,024	0,057	0,059
1,6	59,2	0,054	0,056	0,095	0,099	59,9	0,054	0,055	0,092	0,096
2,0	74,0	0,079	0,082	0,117	0,122	74,6	0,077	0,080	0,114	0,118
4,0	148,0	0,141	0,147	0,159	0,167	149,2	0,133	0,138	0,150	0,157
6,0	222,0	0,160	0,167	0,170	0,178	223,8	0,149	0,156	0,160	0,166
8,0	296,0	0,168	0,176	0,174	0,182	298,4	0,155	0,162	0,162	0,168
10,0	370,0	0,173	0,181	0,176	0,184	373,0	0,157	0,164	0,160	0,167
14,0	518,0	0,178	0,185	0,177	0,185	522,2	0,158	0,164	0,157	0,164

TABEL III-11

Berekende waarden van de thermodiffusiefactor [α_T], van het gasmengsel dat bestaat uit 50% D ₂ en 50% HD											
T*	L.J. (12-6) model						Buck. (exp-6) model				
	T	klassiek		quanteus		T	klassiek		quanteus		
		°K	C.C.	Kih.	C.C.		Kih.	°K	C.C.	Kih.	C.C.
0,6	22,2	-0,008	-0,008	-0,024	-0,024	22,4	-0,004	-0,004	-0,020	-0,020	
0,8	29,6	-0,005	-0,005	-0,007	-0,007	29,8	-0,002	-0,002	-0,005	-0,005	
1,0	37,0	0,002	0,002	0,008	0,008	37,3	0,004	0,004	0,008	0,009	
1,2	44,4	0,010	0,010	0,020	0,020	44,8	0,011	0,011	0,020	0,020	
1,6	59,2	0,024	0,025	0,037	0,038	59,7	0,024	0,025	0,036	0,037	
2,0	74,0	0,036	0,037	0,048	0,050	74,6	0,035	0,036	0,047	0,048	
4,0	148,0	0,063	0,065	0,070	0,072	149,2	0,059	0,061	0,066	0,068	
6,0	222,0	0,072	0,074	0,075	0,078	223,8	0,067	0,069	0,070	0,073	
8,0	296,0	0,075	0,078	0,077	0,080	298,4	0,069	0,072	0,072	0,074	
10,0	370,0	0,077	0,080	0,078	0,081	373,0	0,070	0,073	0,071	0,074	
14,0	518,0	0,079	0,082	0,079	0,082	522,2	0,070	0,073	0,070	0,072	

TABEL III-12

Berekende waarden van de thermodiffusiefactor $[a_T]$, van het gasmengsel dat bestaat uit 50% HD en 50% H ₂										
T*	L.J. (12-6) model					Buck. (exp-6) model				
	T	klassiek		quanteus		T	klassiek		quanteus	
	°K	C.C.	Kih.	C.C.	Kih.	°K	C.C.	Kih.	C.C.	Kih.
0,6	22,2	-0,011	-0,011	-0,023	-0,023	22,4	-0,005	-0,005	-0,018	-0,018
0,8	29,6	-0,007	-0,007	0,004	0,004	29,8	-0,003	-0,003	0,006	0,006
1,0	37,0	0,003	0,003	0,025	0,026	37,3	0,005	0,005	0,025	0,026
1,2	44,4	0,014	0,014	0,041	0,042	44,8	0,040	0,041	0,015	0,015
1,6	59,2	0,034	0,034	0,062	0,065	59,9	0,033	0,034	0,061	0,063
2,0	74,0	0,091	0,051	0,076	0,078	74,6	0,048	0,049	0,073	0,076
4,0	148,0	0,088	0,091	0,100	0,104	149,2	0,082	0,085	0,094	0,098
6,0	222,0	0,099	0,103	0,106	0,110	223,8	0,093	0,096	0,099	0,103
8,0	296,0	0,104	0,108	0,109	0,113	298,4	0,096	0,100	0,100	0,104
10,0	370,0	0,107	0,111	0,109	0,113	373,0	0,098	0,101	0,100	0,103
14,0	518,0	0,110	0,114	0,110	0,114	522,2	0,098	0,101	0,097	0,101

a. Het mengsel D_2-H_2

De experimentele waarden van a_T uit tabel II-11 zijn samen met de berekende waarden uit tabel III-10 in fig. 3 uitgezet als functie van de temperatuur. Men ziet dat noch het L.J. (12-6) model, noch het Buck. (exp-6) model voor $s = 14$ een goede beschrijving geven van de gemeten thermodiffusiefactoren. Vergelijkt men per molecuulmodel echter de klassieke met de quanteuze waarden, dan krijgt men sterk de indruk dat na het kiezen van een model dat in het klassieke temperatuurgebied goede aansluiting geeft bij de experimenten, de quanteuze berekeningen ook bij lagere temperaturen goede uitkomsten geven. Men kan op grond van deze resultaten concluderen, dat de theorie bij de wisselwerking tussen homonucleaire waterstofisotopen, waarvan we aannemen dat ze gelijke potentiaalmodellen hebben, nog redelijk goede resultaten geeft.

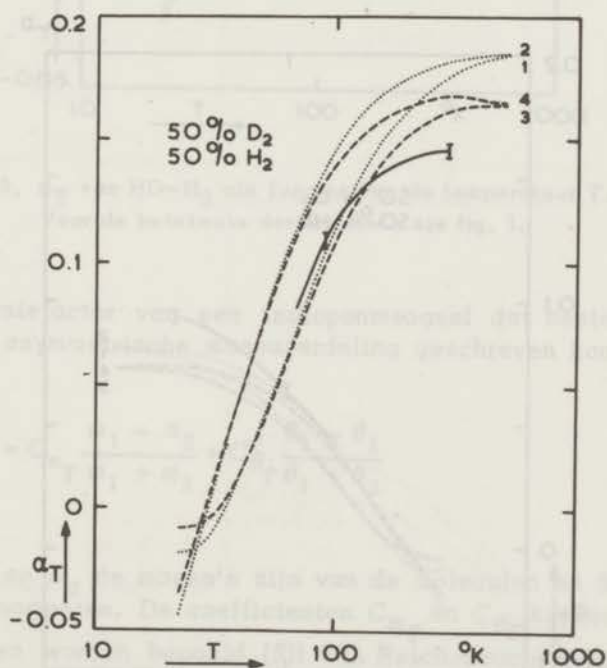


Fig. 3. a_T van D_2-H_2 als functie van de temperatuur T .

Voor de betekenissen der krommen zie fig. 1.

b. De mengsels D_2 -HD en HD- H_2

Ook nu zijn voor deze mengsels de experimentele uitkomsten van α_T samen met de berekende waarden uit de tabellen III-11 en 12 in de figuren 4 en 5 uitgezet als functie van de temperatuur. Het blijkt dat geen der potentiaalmodellen een bevredigende beschrijving geeft van de waargenomen thermodiffusie. Opvallend is het daarbij, dat in vrijwel het gehele temperatuurgebied de experimentele waarden van α_T van D_2 -HD aanzienlijk hoger en die van HD- H_2 lager zijn dan de berekende thermodiffusiefactoren. Uit tabel II-5 blijkt dat het bovengenoemde effect in zo sterke mate aanwezig is, dat de ontmenging bij D_2 -HD over het gehele temperatuurgebied groter is dan die van HD- H_2 . Gaat men er nu van uit dat het bolvormige potentiaalmodel van HD ongeveer gelijk is aan dat van de overige waterstofisotopen, dan rest ons de veronderstelling dat de oorzaak van dit afwijkende gedrag gezocht moet worden in de asymmetrische massaverdeling in het HD-molecuul. Waldmann (Wal 58a) toonde op dimensiegronden aan, dat de

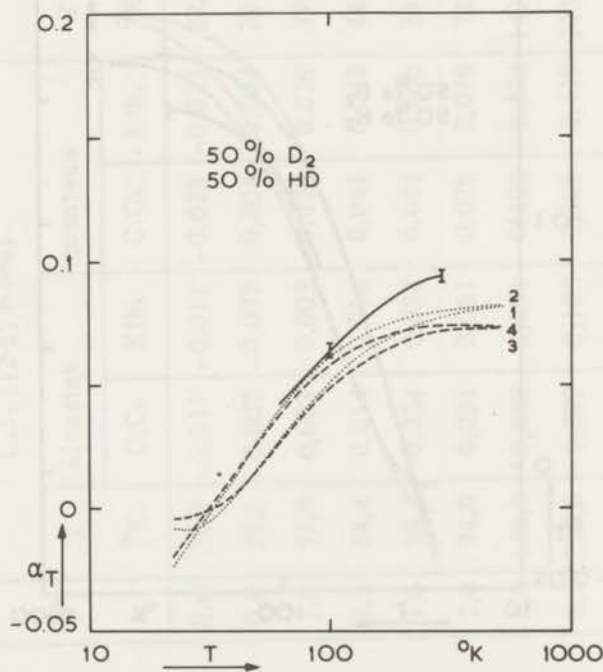


Fig. 4. α_T voor D_2 -HD als functie van de temperatuur T .
Voor de betekenis der krommen zie fig. 1.

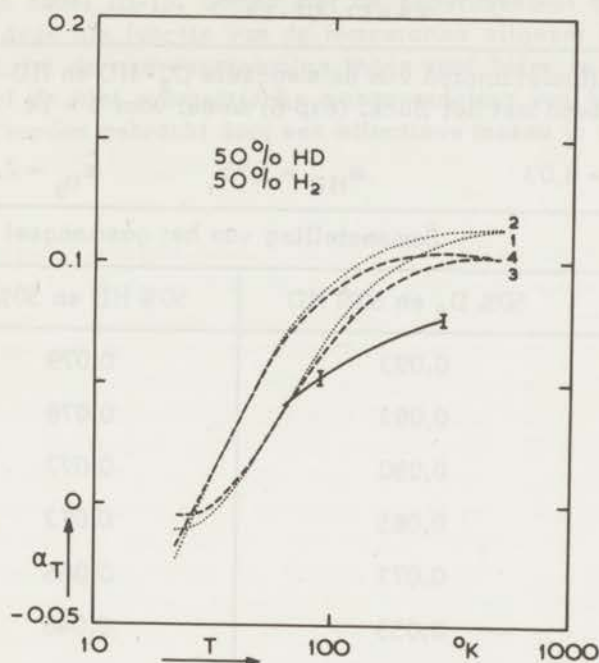


Fig. 5. α_T van HD-H₂ als functie van de temperatuur T.
Voor de betekenis der krommen zie fig. 1.

thermodiffusiefactor van een isotopenmengsel dat bestaat uit moleculen met asymmetrische massaverdeling geschreven kan worden als

$$\alpha_T = C_{nT} \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} + C_{\theta T} \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1 + \theta_2} \quad (3.8)$$

waarin m_1 en m_2 de massa's zijn van de moleculen en θ_1 en θ_2 hun traagheidsmomenten. De coëfficiënten C_{mT} en $C_{\theta T}$ kunnen dan uit de experimenten worden bepaald (Sli 64). Reichenbacher (Rei 64) heeft de vergelijking 3.8 uitgebreid met termen die hogere machten van m en θ bevatten. Men kan opmerken dat onze resultaten kunnen worden beschreven door aan HD een schijnbaar kleiner moleculair gewicht van 2,75 toe te kennen. Hiertoe hebben we met deze massa de thermodiffusiefactoren $[\alpha_T]_1$ zonder quantum correcties berekend en ver-

TABEL III-13

Thermodiffusiefactoren van de mengsels D_2 -HD en HD- H_2 berekend met het Buck. (exp-6) model voor $s = 14$		
$m_{D_2} = 4,03$ $m_{HD} = 2,75$ $m_{H_2} = 2,02$		
T °K	Samenstelling van het gasmengsel	
	50% D_2 en 50% HD	50% HD en 50% H_2
327,0	0,093	0,079
293,1	0,092	0,078
243,1	0,090	0,077
193,1	0,085	0,072
143,1	0,077	0,065
90,1	0,055	0,048
60,1	0,032	0,028

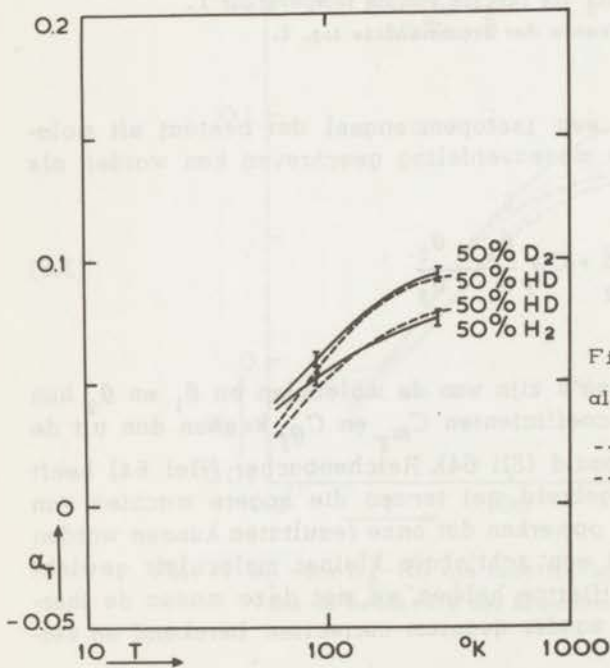


Fig. 6. α_T van D_2 -HD en HD- H_2
als functie van de temperatuur T.

--- Experimentele waarden.
 ---- Klassiek berekende waarden
 volgens het Buck. (exp-6)
 model.

$M_{\text{eff}}(\text{HD}) = 2,77$, $s = 14$.

zameld in tabel III-13. Samen met de experimenteel gevonden waarden zijn deze als functie van de temperatuur uitgezet in fig. 6. Hieruit blijkt dat de overeenstemming thans veel beter is geworden. Het lijkt alsof de niet symmetrische massaverdeling van het HD in rekening kan worden gebracht door een effectieve massa in te voeren.

HOOFDSTUK IV

THERMODIFFUSIEMETINGEN BIJ HOGERE DRUKKEN

Inleiding

In dit hoofdstuk zullen de onderzoeken worden beschreven die verricht zijn met het doel een inzicht te verkrijgen in de invloed van de druk op de thermodiffusie. Overzien we eerst het werk dat door de verschillende auteurs op dit gebied is verricht, dan valt het op dat het temperatuurgebied waar de metingen zijn verricht bij de meeste auteurs boven de 300°K ligt. We noemen hierbij onder meer het werk van Becker (Bec 50, 51), Caskey (Cas 53), Walther en Drickamer (Wal 58), Tung en Drickamer (Tun 50), Pierce (Pie 50), Giller (Gil 50) en Makita (Mak 63). Als bezwaar tegen veel metingen kan worden aangevoerd de willekeurige keuze van stoffen die is gedaan, zodat het in veel gevallen moeilijk is om uit de verkregen metingen nadere uitspraken te doen. Men denke bijvoorbeeld aan de proeven die zijn verricht met behulp van een thermodiffusiekolom. Als resultaat kan nu in het algemeen gezegd worden dat de thermodiffusie toeneemt naarmate de druk hoger wordt. In diezelfde periode is ook een theorie opgesteld die alleen in rekening brengt de niet idealiteit van het gasmengsel (Gur 44, Mei 41, 43, Haa 49). Wilde men echter een duidelijker uitspraak doen, dan was het noodzakelijk om onder wel gedefinieerde condities een serie goed geselecteerde gasmengsels te onderzoeken. In de voorgaande hoofdstukken zijn de mogelijkheden van het gebruikte vatentoestel, evenals de analysenauwkeurigheid uitvoerig omschreven. Vanwege de voordelen die deze wijze van meten biedt wat betreft de gevoeligheid en de stabiliteit hebben we voor een groep geselecteerde gasmengsels een onderzoek naar de drukafhankelijkheid uitgevoerd. De experimenten zijn verricht met mengsels van $\text{N}_2\text{-H}_2$, $\text{N}_2\text{-D}_2$, $\text{N}_2\text{-He}$, $\text{N}_2\text{-Ne}$ en He-H_2 . De keuze is zo gemaakt dat zowel een grote variatie in de massaverhoudingen bij gelijkblijvende interactie ($\text{N}_2\text{-H}_2$, $\text{N}_2\text{-D}_2$ en $\text{N}_2\text{-Ne}$) als een grote variatie in de interactie bij gelijkblijvende massaverhouding ($\text{N}_2\text{-D}_2$, $\text{N}_2\text{-He}$) wordt bestreken. Tevens zijn de gassen zodanig gekozen dat er een groot verschil in warmtegeleiding tussen beide componenten bestaat (behalve in het geval He-H_2). Dit houdt in dat bij deze mengsels ook kleine drukeffecten met behulp van de warmtegeleiding kunnen worden gemeten. Tenslotte is in een enkel geval ook de afhankelijkheid van de concentratie bepaald. Het temperatuurgebied waar binnen onze

metingen zijn verricht ligt tussen kamertemperatuur en 63°K , de laagste temperatuur die bepaald is door condensatie van een der componenten van het gasmengsel. Als hoogste druk is gekozen 20 atm, voorzover de condensatie in het systeem dit toeliet. Als resultaat der metingen zijn verkregen een aantal thermodiffusiefactoren als functie van de druk bij constante temperatuur.

Beschrijving van het toestel

Voor het onderzoek naar de invloed van de druk op de thermodiffusie is gebruik gemaakt van een toestel, dat bestaat uit twee vaten die onderling door een buis zijn verbonden (fig. 1). Op verschillende punten wijkt de uitvoering echter in belangrijke mate af van die van het toestel, dat bestemd is voor het meten bij lage drukken. De reden hiervan is dat

- a. Het toestel moet kunnen worden gevuld tot een druk van enkele tientallen atmosferen.
- b. Bij verschillende proeven moet het toestel enige dagen ononderbroken in gebruik kunnen blijven.

ad a. Het thermodiffusietoestel, bestemd voor het meten bij hoge drukken is geheel uit metaal vervaardigd. In een eerste uitvoering is met behulp van een N.T.C.-weerstand de insteltijd van de thermodiffusie bij hogere drukken op analoge wijze bepaald als in hoofdstuk II is beschreven. In de definitieve vorm is deze N.T.C.-weerstand achterwege gelaten. Het bovenvolume A van het toestel wordt gevormd door de 100 mm lange monelbuis C, die een inwendige diameter van 10 mm heeft. De uiteinden van deze buis kunnen worden afgesloten door twee metalen kranen. De onderzijde van de buis C die een lengte heeft van 280 mm, eindigt in het messing vat B met volume van $150 \cdot 10^3 \text{ mm}^3$, dat hieraan is gesoldeerd. De toevoerleidingen tot het toestel zijn koperen capillairen die een inwendige diameter van ongeveer 2 mm hebben. De vuldruk wordt afgelezen op de manometer M. Zoals uit de maten blijkt is het metalen toestel aanzienlijk kleiner dan het glazen thermodiffusietoestel, hetgeen bij proeven met hoge drukken een aanzienlijke besparing aan gasmengsel oplevert.

ad b. Uit de oriënterende metingen van de insteltijd van thermodiffusie bij niet al te hoge drukken bleek ons dat deze ongeveer evenredig met de druk toeneemt. Het is duidelijk dat een thermodiffusieproef, verricht met een gasmengsel waarvan de druk hoog is, vele uren zal duren. Dit brengt enige complicaties met zich mede. Bij de door ons verrichte experimenten vindt koeling van het vat B plaats door een koelvloeistof, waarvan het niveau dus op constante hoogte

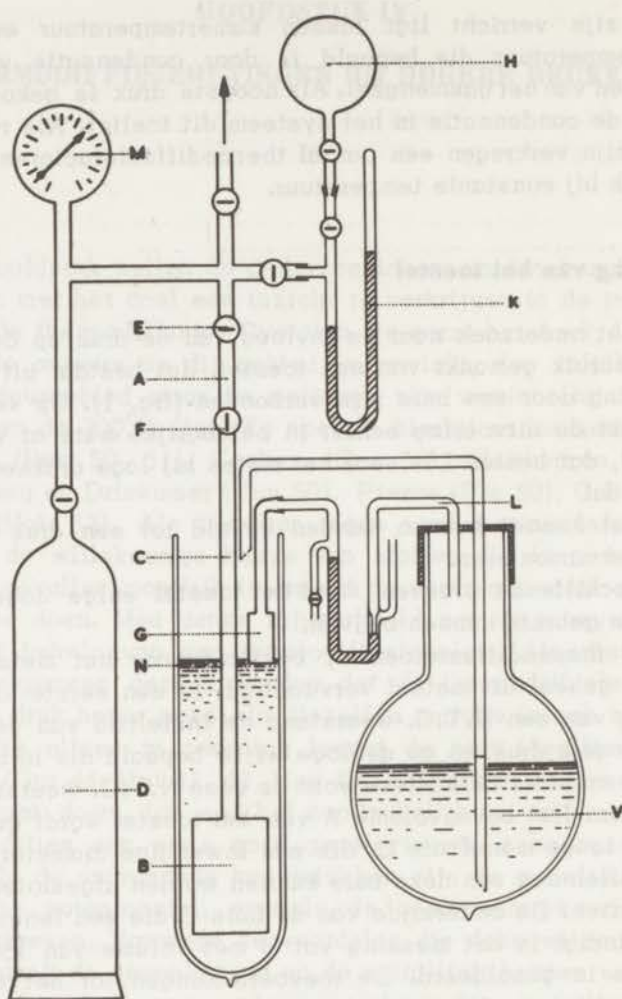


Fig. 1. Het thermodiffusietoestel voor het meten bij hoge drukken.

gehouden moet worden. Hiertoe is een automatische vulinrichting geconstrueerd, die geregeld wordt door middel van de metalen gasthermometer G. De voorraadbol V, die een volume heeft van ca. 8 liter, is ook gevuld met koelvloeistof, waarvan de verdampende vloeistof via de leiding L ontwijkt. Wanneer het niveau N van de vloeistof in de cryostaat daalt beneden de onderkant van G, wordt het gas in G warmer en wordt de druk hoger. Het kwik in het rechter been van de gla-

zen U-buis zal de verdampingsgeleiding L afsluiten, waardoor de druk boven de vloeistof in V toeneemt. Als de overdruk groot genoeg is geworden, zal er via de vultuit vanuit V net zolang vloeistof naar de kryostaat overstromen, tot het niveau N de onderkant van G weer heeft bereikt. Op deze wijze is het mogelijk om bij gebruik van stikstof als koelvloeistof het niveau in de kryostaat gedurende 16 uur binnen 3 mm constant te houden. Bij zuurstof en aethyleen als koelvloeistof zijn deze tijden nog aanmerkelijk langer. Zoals reeds uit het voorafgaande blijkt, zal het meerdere dagen kunnen duren, alvorens een serie proeven die een vrij groot drukgebied omvat, voltooid is. Om nu de ontmenging als functie van de druk te verkrijgen wordt na afloop van elk experiment een monster van het gas uit het volume A voorlopig in een kleine glazen bol opgevangen. Hiertoe moet de kwikmanometer K aanwezig zijn om de druk van het verkregen gasmonster te kunnen aflezen. De minimumdruk waarmede in het metalen thermodiffusietoestel nog proeven kunnen worden verricht is 0,7 atm. Men heeft dan nog voldoende gas in A om het na opvangen in een voorraadbol in de warmtegeleidingscel te kunnen analyseren.

Beschrijving van de proeven

Bij de door ons gevolgde methode bestaat een hoge druk thermodiffusieproef uit drie gedeelten, te weten

- a. Het samenstellen van het gasmengsel, waarmede de proeven zullen worden verricht.
- b. Het laten instellen van de ontmenging in het thermodiffusietoestel.
- c. De analyse van de verkregen ontmenging

Achtereenvolgens zullen wij nu deze punten bespreken.

a. *Bereiding van het gasmengsel.* Voor het verkrijgen van het gewenste gasmengsel wordt een metalen cylindertje van ongeveer 3 liter inhoud vacuüm gepompt. Daarna laat men elk der afzonderlijke gassen toe tot een zodanige druk dat bij benadering een 75-25% of 50-50% mengsel wordt verkregen. Aangezien bij een druk van enkele atmosferen het mengen van gassen door diffusie slechts langzaam verloopt, is het raadzaam het cylindertje zo te plaatsen dat de zwaardere component zich boven de lichtere bevindt. Onder invloed van de zwaartekracht wordt het mengproces dan aanzienlijk versneld. Reeds binnen een etmaal blijken de gassen volledig te zijn vermengd, zodat met de proeven kan worden begonnen.

b. *Het instellen van de ontmenging in het toestel.* Bij de aanvang van een proef worden de in fig. 1 getekende kryostaat en voorraadbol met koelvloeistof gevuld. Als het niveau N op constante hoogte staat

en het vat B de temperatuur heeft van de omhullende vloeistof, vult men de ruimten A en B vanuit het voorraadcilindertje D tot de gewenste druk. Als de druk constant is geworden sluit men de kraan E. De kraan F blijft geopend, zodat de ontmenging tussen de ruimten A en B kan plaatsvinden. Bij voorlopige metingen met drukken van enkele atmosferen bedroeg bij He-H₂ mengsels de insteltijd ongeveer drie kwartier per atmosfeer, terwijl voor N₂-H₂ mengsels een uur per atmosfeer gevonden werd. Bij het verdere onderzoek is voor het berekenen van de tijdsduur der proeven steeds een insteltijd van twee uur per atmosfeer aangehouden. Ter controle zijn ook nog enkele metingen verricht waarvan de tijdsduur aanzienlijk langer was dan die welke op deze wijze werd geschat. Er is in deze gevallen dezelfde ontmenging waargenomen. De thermodiffusieproef wordt beëindigd door de kraan F te sluiten. Een deel van het gas in de ruimte A laat men in de geëvacueerde bol H stromen om het hierin tijdelijk te bewaren.

c. *Analyse van de verkregen ontmenging.* Alvorens de ontmenging door thermodiffusie gemeten kan worden, moet eerst de samenstelling van het gas in de cylinder D tot op 0,1% bepaald worden. Hiertoe kan een absolute ijking worden gedaan met behulp van twee ijkmengsels, waarvan de samenstelling ongeveer gelijk is aan die van het onbekende gasmengsel. Het gas uit de cylinder D wordt via de zuiverings-spiraal in de analysecel geleid, om eventuele verontreinigingen aan olie en waterdamp in de spiraal uit te vriezen. De gasmonsters uit de bollen H worden tenslotte op de zelfde manier geanalyseerd als bij de thermodiffusiemetingen bij lage drukken is gedaan.

Uitkomsten van de metingen

De uitkomsten die zijn verkregen uit de metingen bij hogere drukken zijn op analoge wijze als in hoofdstuk II vermeld in de tabellen IV-1 t/m 8. Voor het verkrijgen van een goed inzicht in het verloop van de drukafhankelijkheid was het in vele gevallen wenselijk om alsnog over metingen bij 0,1 atm te kunnen beschikken. Deze metingen waarvan de resultaten eveneens in bovengenoemde tabellen zijn vermeld, zijn gedaan met het glazen thermodiffusietoestel dat is beschreven in hoofdstuk II. De figuren 2, 3 en 4 geven een overzicht van de scheiding als functie van de druk van enkele 50-50% mengsels van verschillende samenstelling, terwijl men in fig. 5 een indruk krijgt van het verloop der ontmenging in N₂-H₂ mengsels als functie van de concentratie. Vergelijken we nu onze meetresultaten van N₂-H₂ mengsels bij 0,1 atm met die van Ibbs (Ibb 25), Grew, (Gre

TABEL IV-1

Concentratieverschuiving Δx , in het volume A en de scheiding S als functie van de druk p . De temperatuur van het volume B is $77,4^{\circ}\text{K}$													
Samenstelling		76,3% N_2 en 23,7% H_2				50,0% N_2 en 50,0% H_2				24,1% N_2 en 75,9% H_2			
p atm	Δx , %	$1 + f$	S %	p atm	Δx , %	$1 + f$	S %	p atm	Δx , %	$1 + f$	S %		
0,7	4,48	1,058	4,74	0,5	6,62	1,060	7,02	2,0	5,75	1,060	6,10		
1,1	4,68	1,060	4,96	1,0	6,69	1,059	7,08	2,9	6,33	1,058	6,70		
1,2	4,68	1,058	4,95	1,5	6,96	1,060	7,38	3,8	6,92	1,060	7,34		
1,3	4,73	1,060	5,01	1,9	7,17	1,058	7,59						

TABEL IV-2

Concentratieverschuiving Δx , in het volume A en de scheiding S als functie van de druk p . De temperatuur in het volume B is $90,2^{\circ}\text{K}$													
Samenstelling		72,6% N_2 en 27,4% H_2				50,0% N_2 en 50,0% H_2				24,1% N_2 en 75,9% H_2			
p atm	Δx , %	$1 + f$	S %	p atm	Δx , %	$1 + f$	S %	p atm	Δx , %	$1 + f$	S %		
1,0	4,66	1,069	4,98	1,0	6,31	1,069	6,75	1,0	5,58	1,069	5,75		
2,0	5,16	1,069	5,52	3,0	7,15	1,069	7,64	5,0	5,94	1,069	6,35		
3,0	5,63	1,070	6,02	5,0	8,15	1,069	8,71	9,0	7,05	1,069	7,54		
4,0	6,66	1,069	7,12	7,0	9,88	1,069	10,56	13,0	8,18	1,069	8,74		

TABEL IV - 3

Idem als tabel IV - 1. De temperatuur in het volume B bedraagt 169,3°K			
Samenstelling		50,0% N ₂ en 50,0% H ₂	
p atm	Δx , %	1 + f	S %
3,0	3,80	1,113	4,23
7,0	3,98	1,113	4,43
11,0	4,08	1,113	4,54
15,0	4,15	1,113	4,62

TABEL IV - 4

Concentratieverschuiving Δx , in het volume A en de scheiding S als functie van de temperatuur T_2 van het volume B. De druk bedraagt 0,1 atm													
Samenstelling		76,3% N ₂ en 23,7% H ₂				50,0% N ₂ en 50,0% H ₂				24,9% N ₂ en 75,1% H ₂			
T_2 °K	Δx , %	1 + f	S %	T_2 °K	Δx , %	1 + f	S %	T_2 °K	Δx , %	1 + f	S %		
169,2	2,15	1,113	2,39	169,3	3,82	1,092	4,17	169,2	3,25	1,107	3,60		
90,2	4,06	1,068	4,34	90,2	6,46	1,054	6,81	90,2	5,41	1,071	5,79		
77,4	4,36	1,059	4,62	77,4	6,73	1,047	7,05	77,4	5,71	1,059	6,05		
63,3	4,53	1,052	4,77	63,3	6,80	1,051	7,15	63,3	5,86	1,057	6,19		

TABEL IV - 5

Concentratieverschuiving Δx , in het volume A en de scheiding S als functie van de druk p en de temperatuur T_2 van het volume B.											
Samenstelling 49,8% N ₂ en 50,2% D ₂											
$T_2 = 169,3^\circ\text{K}$				$T_2 = 90,3^\circ\text{K}$				$T_2 = 77,4^\circ\text{K}$			
p atm	Δx , %	$1 + f$	S %	p atm	Δx , %	$1 + f$	S %	p atm	Δx , %	$1 + f$	S %
0,1	3,30	1,155	3,81	0,1	6,02	1,065	6,41	0,1	6,13	1,047	6,42
5,0	3,34	1,151	3,84	1,1	5,95	1,070	6,37	1,1	6,26	1,068	6,69
10,0	3,48	1,151	4,01	3,0	6,40	1,060	6,78	1,5	6,47	1,064	6,88
$T_2 = 63,4^\circ\text{K}$				4,0	6,67	1,060	7,07	1,90	6,64	1,064	7,06
				4,8	7,10	1,057	7,50	1,91	6,70	1,068	7,16
p atm	Δx , %	$1 + f$	S %	5,0	7,26	1,057	7,67				
0,1	6,02	1,050	6,32	7,0	8,73	1,057	9,23				

TABEL IV - 6

Concentratieverschuiving Δx , in het volume A en de scheiding S als functie van de druk p en de temperatuur T_2 van het volume B											
Samenstelling 49,2% N ₂ en 50,8% He											
$T_2 = 169,3^\circ\text{K}$				$T_2 = 90,3^\circ\text{K}$				$T_2 = 77,4^\circ\text{K}$			
p atm	Δx , %	$1 + f$	S %	p atm	Δx , %	$1 + f$	S %	p atm	Δx , %	$1 + f$	S %
0,1	4,90	1,155	5,65	0,1	10,16	1,056	10,73	0,1	11,04	1,061	11,71
5,0	5,19	1,151	5,97	1,1	11,88	1,072	10,59	0,7	11,16	1,060	11,83
10,0	5,39	1,151	6,20	2,0	10,29	1,060	10,91	1,1	11,11	1,068	11,87
15,0	5,65	1,151	6,50	4,0	10,76	1,060	11,41	1,2	11,18	1,061	11,86
$T_2 = 63,3^\circ\text{K}$				5,0	11,51	1,060	12,20	1,5	11,20	1,068	11,96
				6,0	12,08	1,060	12,80	1,9	11,30	1,061	11,99
p atm	Δx , %	$1 + f$	S %								
0,1	12,11	1,051	12,73								

52,4% He en 47,6% H₂ $T_2 = 20,4^\circ\text{K}$

p atm	Δx , %	$1 + f$	S %
0,1	8,15	1,013	8,26
1,1	8,06	1,018	8,21
1,9	8,34	1,018	8,49

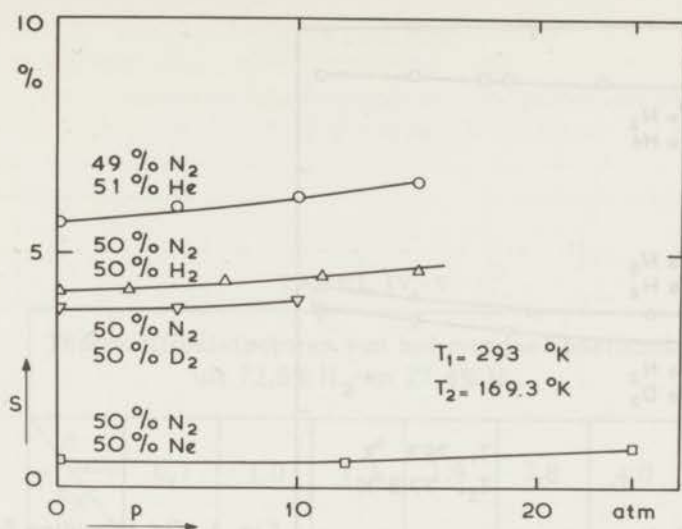


Fig. 2. De scheiding S als functie van de druk over het temperatuurtraject van 169,3 tot 293°K.

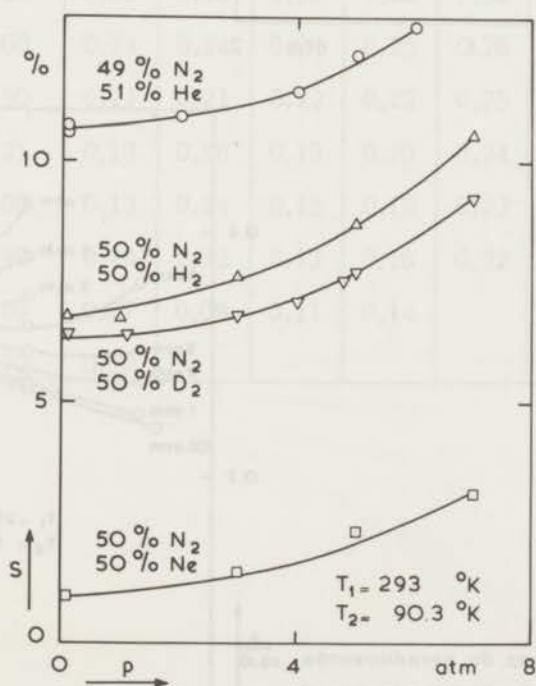


Fig. 3. De scheiding S als functie van de druk over het temperatuurtraject van 90,3 tot 293°K.

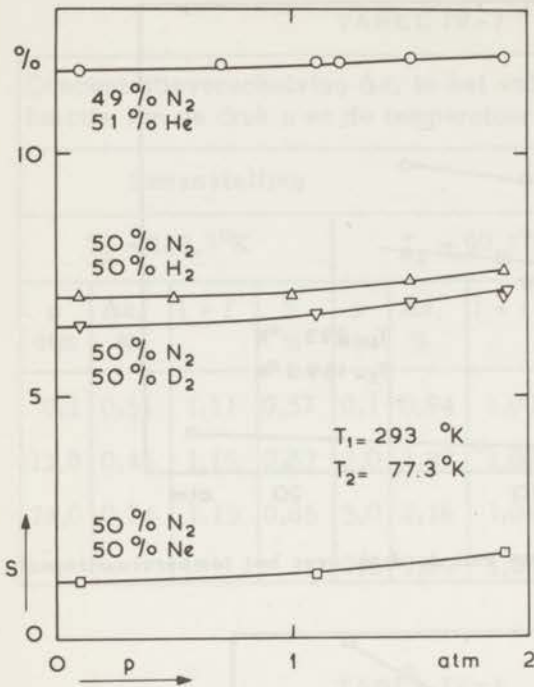


Fig. 4. De scheiding S als functie van de druk over het temperatuurtraject van $77,3$ tot 293°K .

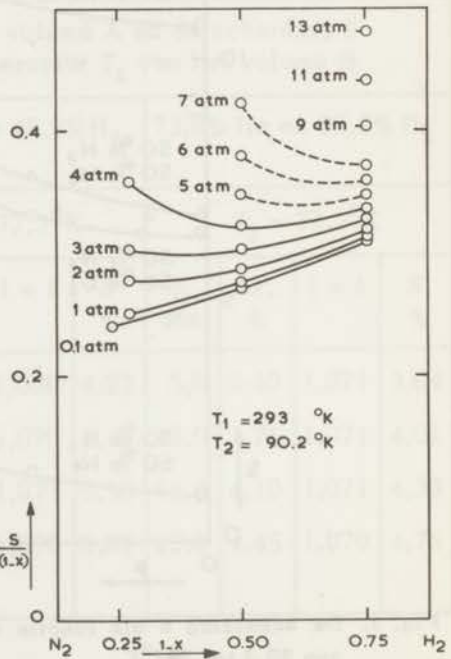


Fig. 5. Verloop van de gereduceerde $\frac{S}{x(1-x)}$ als functie van de concentratie voor het systeem $\text{N}_2\text{-H}_2$.

TABEL IV - 9

Thermodiffusiefactoren van het mengsel bestaande uit 72,6% N₂ en 27,4% H₂

$\begin{matrix} p \\ \text{atm} \\ T \\ \text{°K} \end{matrix}$	0,1	1,0	1,3	1,9	2,8	4,0
290	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
250	0,25	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
200	0,24	0,24	0,24	0,25	0,26	0,27
150	0,21	0,21	0,22	0,22	0,25	0,29
125	0,18	0,18	0,19	0,20	0,24	0,31
100	0,13	0,14	0,15	0,18	0,23	0,37
90	0,10	0,12	0,13	0,16	0,22	0,40
80	0,07	0,09	0,11	0,14		
70	0,03					

TABEL IV - 10

Thermodiffusiefactoren van het mengsel bestaande uit 50,0% N ₂ en 50,0% H ₂								
$\begin{array}{l} P \\ T \\ \text{atm} \\ \text{°K} \end{array}$	0,1	1,9	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	13,0
300	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,31
250	0,29	0,29	0,29	0,30	0,30	0,31	0,31	0,32
200	0,27	0,27	0,28	0,29	0,30	0,31	0,32	
150	0,23	0,24	0,24	0,27	0,29	0,32	0,35	
125	0,19	0,20	0,21	0,25	0,28	0,32	0,37	
100	0,13	0,14	0,16	0,21	0,27	0,34	0,42	
90	0,10	0,12	0,14	0,20	0,26	0,34	0,45	
80	0,07	0,08	0,11					
70	0,04							

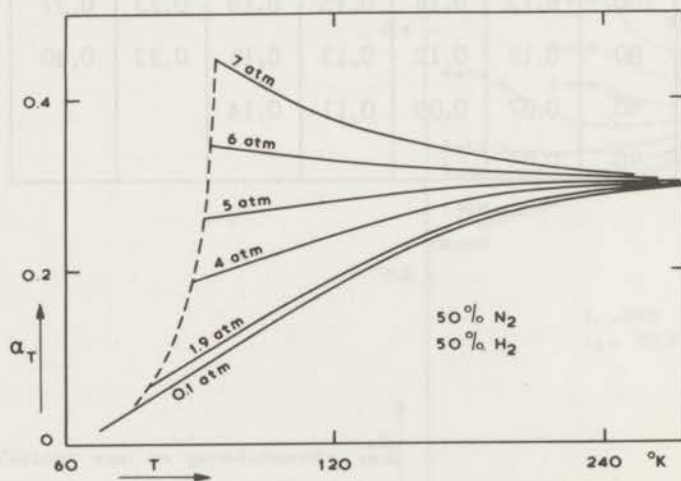


Fig. 6. α_T van N₂-H₂ als functie van de temperatuur bij verschillende drukk-
ken.

TABEL IV - 11

Thermodiffusiefactoren van het mengsel bestaande uit 24,1% N ₂ en 75,9% H ₂							
$\frac{p}{T}$ atm / °K	0,1	1,9	2,8	4,0	7,0	10,0	13,0
290	0,37	0,37	0,37	0,37	0,38	0,38	0,39
250	0,36	0,36	0,36	0,36	0,37	0,38	0,39
200	0,34	0,34	0,34	0,35	0,35	0,36	0,39
150	0,28	0,28	0,28	0,29	0,32	0,36	0,40
125	0,23	0,23	0,24	0,25	0,29	0,35	0,42
100	0,16	0,17	0,18	0,20	0,25	0,34	0,45
90	0,12	0,14	0,15	0,17	0,23	0,34	0,47
80	0,08	0,10	0,11	0,14			
70	0,04						

TABEL IV-12

Thermodiffusiefactoren van het mengsel bestaande uit 49,8% N ₂ en 50,2% D ₂						
$\frac{p}{T}$ atm / °K	0,1	1,9	4,0	5,0	6,0	7,0
290	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29	0,29
250	0,28	0,28	0,28	0,29	0,29	0,29
200	0,26	0,26	0,27	0,28	0,29	0,30
150	0,21	0,22	0,24	0,26	0,29	0,31
125	0,17	0,18	0,22	0,25	0,29	0,33
100	0,10	0,12	0,19	0,23	0,29	0,36
90	0,07	0,10	0,17	0,22	0,29	0,37
80	0,03	0,06				
70	-0,01					

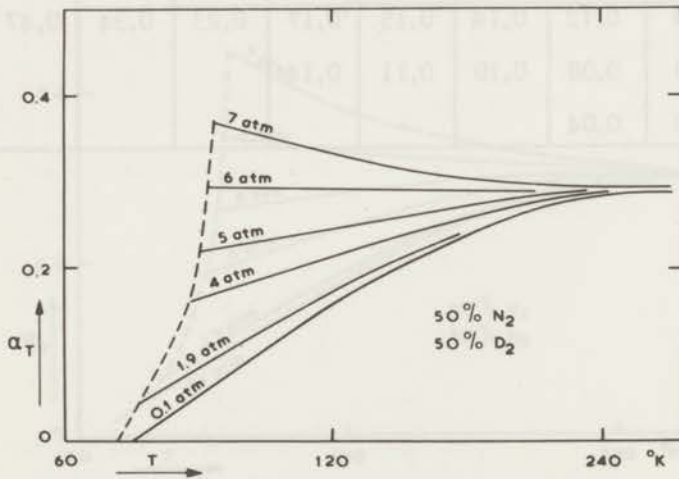


Fig. 7. α_T van N₂-D₂ als functie van de temperatuur bij verschillende drukken.

TABEL IV - 13

Thermodiffusiefactoren van het gasmengsel dat bestaat uit 49,2% N ₂ en 50,8% He						
$\frac{p}{T}$ atm / °K	0,1	1,9	4,0	6,0	10,0	15,0
290	0,40	0,41	0,42	0,43	0,44	0,47
250	0,40	0,41	0,42	0,43	0,44	0,47
200	0,40	0,41	0,42	0,43		
150	0,40	0,40	0,41	0,43		
125	0,37	0,38	0,39	0,43		
100	0,32	0,33	0,36	0,43		
90	0,29	0,31	0,34	0,44		
80	0,25	0,27	0,32			
70	0,20					

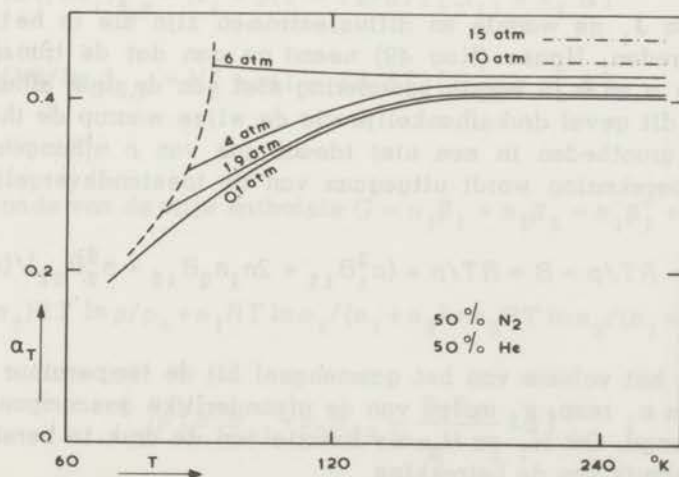


Fig. 8. α_T van N₂-He als functie van de temperatuur bij verschillende drukken.

Beknopt overzicht van de theorie

Verscheidende auteurs hebben getracht een beschrijving te geven van de invloed die de druk heeft op de thermodiffusie. Zij gaan daarbij uit van de thermodynamica der irreversibele processen en vergelijken de verkregen formules van de thermodiffusiefactor waarin de druk p voorkomt met experimentele uitkomsten. We willen hierbij noemen het werk van Gurevich (Gur 44) en Meixner (Mei 41, 43). Genoemde auteurs verkregen voor de thermodiffusiefactor de uitdrukking

$$\alpha_T = \frac{m_1 m_2 \{ a [-H_1/m_1 + H_2/m_2] + b \}}{a(m_1 x_1 + m_2 x_2) x_1 \delta \bar{\mu}_1 / \delta x_1} \quad \text{met } \bar{\mu}_K = m_K \mu_K,$$

waarbij H_K de enthalpie is per mol, m_K het moleculair gewicht en μ_K de thermodynamische of chemische potentiaal van de k^e component (de zogenaamde Gibbs functie). De transportcoëfficiënten a en b komen voor in de fenomenologische vergelijkingen

$$\begin{aligned} J_q &= c T \text{ grad } T^{-1} - b T \text{ grad } (\mu_1 - \mu_2) / T \\ J_1 &= b T \text{ grad } T^{-1} - a T \text{ grad } (\mu_1 - \mu_2) / T \end{aligned}$$

waarbij J_q en J_1 de warmte en diffusiestromen zijn die in het gasmengsel optreden. Haase (Haa 49) neemt nu aan dat de transportcoëfficiënten a en b in eerste benadering niet van de druk afhangen. α_T wordt in dit geval drukafhankelijk via de wijze waarop de thermodynamische grootheden in een niet ideaal gas van p afhangen. Bij de verdere berekening wordt uitgegaan van de toestandsvergelijking

$$V/(n_1 + n_2) = RT/p + B = RT/p + (n_1^2 B_{11} + 2n_1 n_2 B_{12} + n_2^2 B_{22}) / (n_1 + n_2)^2$$

Hierbij is V het volume van het gasmengsel bij de temperatuur T en de druk p als n_1 resp. n_2 molen van de afzonderlijke gascomponenten worden gemengd. Om H_1 en H_2 als functie van de druk te berekenen maken we gebruik van de betrekking

$$H = G - T (\delta G / \delta T)_p = n_1 H_1 + n_2 H_2$$

waarbij G is de vrije enthalpie van het gasmengsel.

$$G(p) - G(p_0) = \int_{p_0}^p V dp = (p - p_0) (n_1 + n_2) B + (n_1 + n_2) RT \ln p/p_0.$$

Voor p_0 wordt een lage standaarddruk gekozen, die in ons geval 0,1 atm bedraagt.

$$H(p) - H(p_0) = G(p) - G(p_0) - T [\delta G/\delta T(p) - \delta G/\delta T(p_0)]$$

Hieruit volgt

$$H(p) - H(p_0) = (p - p_0) (n_1 + n_2) (B - T - T\delta B/\delta T) =$$

$$(p - p_0) (1 - T\delta/\delta T) [n_1 B_{11} + n_2 B_{22} - \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} \Delta], \Delta = B_{11} + B_{22} - 2B_{12}$$

$$H_1 = (\delta H/\delta n_1)_{S,p} = H_1^\circ + p(1 - T\delta/\delta T) [B_{11} + x_2^2 \Delta]$$

$$H_2 = (\delta H/\delta n_2)_{S,p} = H_2^\circ + p(1 - T\delta/\delta T) [B_{22} + x_1^2 \Delta]$$

Uitgaande van de vrije enthalpie $G = n_1 \bar{\mu}_1 + n_2 \bar{\mu}_2 = n_1 \bar{\mu}_1^\circ + n_2 \bar{\mu}_2^\circ +$

$$(n_1 + n_2) RT \ln p/p_0 + n_1 RT \ln n_1/(n_1 + n_2) + n_2 RT \ln n_2/(n_1 + n_2) +$$

$$p [n_1 B_{11} + n_2 B_{22} - \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} \Delta],$$

in welke vergelijking $\bar{\mu}_1^\circ$ en $\bar{\mu}_2^\circ$ coëfficiënten zijn die slechts van de temperatuur afhangen (Gug 49), berekent men

$$x_1 \delta \bar{\mu}_1 / \delta x_1 = RT - 2p x_1 x_2 \Delta,$$

zodat de thermodiffusiefactor gelijk is aan

$$a_T(p) =$$

$$= \frac{b + \alpha [m_1 H_2^\circ - m_2 H_1^\circ + p(1 - T\delta/\delta T) \{m_1 (B_{22} + x_1^2 \Delta) - m_2 (B_{11} + x_2^2 \Delta)\}]}{\alpha (m_1 x_1 + m_2 x_2) (RT - 2p x_1 x_2 \Delta)}$$

Hieruit volgt

$$a_T(p) = \frac{(m_1 H_2^\circ - m_2 H_1^\circ) + b/\alpha}{(m_1 x_1 + m_2 x_2) (RT - 2p x_1 x_2 \Delta)} + p \left[\frac{(1 - T\delta/\delta T) \{m_1 (B_{22} + x_1^2 \Delta) - m_2 (B_{11} + x_2^2 \Delta)\}}{(m_1 x_1 + m_2 x_2) (RT - 2p x_1 x_2 \Delta)} \right]$$

Daar meestal $2p x_1 x_2 \Delta \ll RT$, verkrijgt men

$$(\delta a_T / \delta p)_T =$$

$$= \frac{\{m_1 (B_{22} - T \delta B_{22} / \delta T) - m_2 (B_{11} / \delta T) + (m_1 x_1^2 - m_2 x_2^2) (\Delta - T \delta \Delta / \delta T)\}}{RT (m_1 x_1 + m_2 x_2)}$$

In deze theorie is dit de grootte die de drukafhankelijkheid van de thermodiffusie beschrijft. Het is echter geheel onduidelijk of de aanname dat de transportcoëfficiënten zelf niet zullen variëren, wel reëel is. De gevonden uitdrukking brengt dan slechts een deel van het effect in rekening.

Vergelijking van de uitkomsten der metingen met de theorie

Teneinde de theorie zoals die in de voorgaande paragraaf ontwikkeld is te kunnen vergelijken met de meetresultaten, zijn waarden van $(\delta a_T / \delta p)_T$ in vergelijking 4.1 berekend met behulp van de B-coëfficiënten die door Hirschfelder (Hir 54) zijn getabelleerd voor het L.J. (12-6) model. Wij deden dit daar er vrijwel geen experimentele gegevens van de grootheid Λ beschikbaar zijn. De theoretische waarden zijn echter in dit geval wel zo betrouwbaar, dat eventuele onzekerheden die op deze wijze geïntroduceerd worden geen invloed hebben op het eindresultaat. De verkregen resultaten zijn verzameld in tabel IV-14. Vervolgens hebben we $p (\delta a_T / \delta p)_T$ berekend voor die temperatuur en druk, waarbij we a_T van de verschillende mengsels hebben bepaald. Door deze waarden te vergelijken met de toename van a_T ten gevolge van de druk verkrijgt men een beeld van toepasbaarheid van de ontwikkelde theorie. Men beschouwe hiertoe de tabellen IV-15 t/m 19.

TABEL IV - 14

Uit B-coëfficiënten berekende waarden van $(\frac{\partial a}{\partial p})_T$ voor verschillende mengsels in atm^{-1}					
T °K	75% N ₂ 25% H ₂	50% N ₂ 50% H ₂	25% N ₂ 75% H ₂	50% N ₂ 50% He	50% N ₂ 50% D ₂
290	0,0017	0,0014	0,0014	0,0027	0,0017
250	0,0022	0,0017	0,0014	0,0037	0,0021
200	0,0033	0,0023	0,0012	0,0062	0,0031
150	0,0057	0,0033	0,0003	0,0113	0,0051
125	0,0081	0,0042	-0,0010	0,0171	0,0071
100	0,0148	0,0073	-0,0041	0,0302	0,0126
90	0,0183	0,0085	-0,0081	0,0381	0,0155
80	0,0262	0,0123	-0,0069	0,0516	0,0271
70	0,0399	0,0192	-0,0094	0,0768	0,0330

TABEL IV-15

Toename van de thermodiffusiefactor bij de temperatuur T en de druk p t.o.v. de waarde van a_T bij $p = 0,1$ atm van het mengsel 25% N_2 -75% H_2												
T °K \ p atm	Experimentele waarden						Berekende waarden volgens Haase					
	1,9	2,8	4,0	7,0	10,0	13,0	1,9	2,8	4,0	7,0	10,0	13,0
290	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02
250	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,03	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02
200	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,05	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02
150	0,00	0,00	0,01	0,04	0,08	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
125	0,00	0,01	0,02	0,06	0,12	0,19	0,00	0,00	0,00	-0,01	-0,01	-0,01
100	0,01	0,02	0,04				-0,01	-0,01	-0,02			
90	0,02						-0,01					
80	0,02						-0,01					

TABEL IV - 16

Toename van de thermodiffusiefactor bij de temperatuur T en de druk p
t.o.v. de waarde van a_T bij $p = 0,1$ atm van het mengsel 50% N_2 -50% H_2 .

T °K \ p atm	Experimentele waarden							Berekende waarden volgens Haase						
	1,9	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	13,0	1,9	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	13,0
290	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
250	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,03	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
200	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05		0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	
150	0,01	0,01	0,04	0,06	0,09	0,12		0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	
125	0,01	0,02	0,06	0,09	0,13	0,18		0,01	0,01	0,02	0,02	0,03	0,04	
100	0,01	0,03	0,08	0,14	0,21	0,29		0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,05	
90	0,02	0,04	0,10	0,16	0,24	0,35		0,02	0,03	0,03	0,04	0,05	0,06	
80	0,01	0,04						0,02	0,04					

TABEL IV - 17

Toename van de thermodiffusiefactor bij de temperatuur T en de druk p t.o.v. de waarde van a_T bij $p = 0,1$ atm van het mengsel 75% N_2 -25% H_2 .

T °K \ p atm	Experimentele waarden					Berekende waarden volgens Haase				
	1,0	1,3	1,9	2,8	4,0	1,0	1,3	1,9	2,8	4,0
290	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
250	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01
200	0,00	0,00	0,01	0,02	0,03	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
150	0,00	0,01	0,01	0,04	0,08	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02
125	0,00	0,01	0,02	0,06	0,13	0,01	0,01	0,02	0,02	0,03
100	0,01	0,02	0,05	0,10	0,24	0,01	0,02	0,03	0,04	0,06
90	0,02	0,03	0,06	0,12	0,30	0,02	0,02	0,04	0,05	0,07
80	0,02	0,04	0,07			0,03	0,03	0,05		

TABEL IV-18

Toename van de thermodiffusiefactor bij de temperatuur T en de druk p t.o.v. de waarde van a_T bij $p = 0,1$ atm van het mengsel 50% N_2 -50% D_2 .										
T $^{\circ}K$	Experimentele waarden					Berekende waarden volgens Haase				
	1,9	4,0	5,0	6,0	7,0	1,9	4,0	5,0	6,0	7,0
290	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
250	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
200	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
150	0,01	0,03	0,05	0,08	0,10	0,01	0,02	0,03	0,03	0,04
125	0,01	0,05	0,08	0,12	0,16	0,01	0,03	0,04	0,04	0,05
100	0,02	0,09	0,13	0,19	0,26	0,02	0,05	0,06	0,08	0,09
90	0,03	0,10	0,15	0,22	0,30	0,03	0,06	0,08	0,09	0,11
80	0,03					0,04				

TABEL IV - 19

Toename van de thermodiffusiefactor bij de temperatuur T en de druk p
t.o.v. de waarde van a_T bij $p = 0,1$ atm van het mengsel 50% N_2 -50% He.

T $^{\circ}K$	Experimentele waarden					Berekende waarden volgens Haase				
	1,9	4,0	6,0	10,0	15,0	1,9	4,0	6,0	10,0	15,0
290	0,00	0,01	0,01			0,01	0,01	0,02		
250	0,00	0,01	0,01	0,02	0,03	0,01	0,01	0,02	0,04	0,06
200	0,00	0,01	0,01			0,01	0,02	0,04		
150	0,00	0,01	0,02			0,02	0,05	0,07		
125	0,00	0,01	0,03			0,03	0,07	0,10		
100	0,00	0,02	0,06			0,06	0,12	0,18		
90	0,01	0,02	0,07			0,07	0,15	0,23		

De uitkomsten zullen we achtereenvolgens voor de verschillende mengsels bespreken.

- a. Van de N_2-H_2 mengsels voldoet alleen het 50-50% mengsel vrij goed. Naarmate het percentage aan stikstof echter toeneemt, blijken de afwijkingen groter te worden. Gaat men echter de andere kant op, waarbij steeds meer waterstof in het gasmengsel aanwezig is, dan wordt volgens de theorie van Haase het drukeffect op de thermodynamische diffusiefactor negatief. De meetresultaten laten echter zien dat dit verschijnsel niet in het door ons gemeten druk-temperatuurgebied aanwezig is.
- b. Beschouwen we vervolgens het mengsel N_2-D_2 . Dit mengsel onderscheidt zich van het onder a genoemde mengsel alleen daarin, dat de massa van de lichte component groter is. Volgens Haase heeft dit een grotere drukafhankelijkheid van α_T ten gevolge. Vergelijken we echter de meetresultaten van N_2-D_2 met het overeenkomstige 50-50% N_2-H_2 mengsel, dan is ook dit effect niet aanwezig.
- c. Bij het stelsel N_2-He zien we dat het door Haase berekende effect in veel sterkere mate moet optreden dan bij de onder a en b genoemde mengsels het geval is. Experimenteel blijkt daarentegen bij het mengsel N_2-He de ontmenging het minste van de druk afhankelijk te zijn.

Vatten we de bovengenoemde resultaten samen, dan komen we tot de conclusie dat de ontwikkelde theorie nog weinig belovend is. Een en ander brengt met zich mede dat verdere discussies wachten op een dieper gaande numerieke uitwerking van de volledige theoretische aanpak van het probleem van de dichtheidsafhankelijkheid van transportgrootheden in gassen in het algemeen.

LITERATUUR

- (Bec 48) Becker, E.W. en Schulzeff, A., *Naturwiss.* 35 (1948) 219
 (Bec 50) Becker, E.W., *Z. Naturf.* 5a (1950) 457
 (Bec 51) Becker, E.W., *J. Chem. Phys.* 19 (1951) 131
 (Boe 42) Boer, J. de, *Physica* 9 (1942) 363
 (Boe 51) Boer, J. de, en Bird, R.B., *Phys. Rev.* 83 (1951) 1259
 (Buc 48) Buckingham, R.A. en Corner, J., *Proc. Roy. Soc. A* 189 (1948) 118
 (Cas 53) Caskey, F.E. en Drickamer, H.G., *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 153
 (Cha 12) Chapman, S., *Phil. Trans. A* 211 (1912) 433
 (Cha 17) Chapman, S. en Dootson, E.W., *Phil. Mag.* 33 (1917) 248
 (Cha 39) Chapman, S. en Cowling, T.G., *The mathematical theory of non-uniform gases*, Cambridge University Press (1939)
 (Clu 38) Clusius, K. en Dickel, G., *Naturwiss.* 26 (1938) 546
 (Cor 58) Coremans, J.M.J., Itterbeek, A. van, Beenakker, J.J.M., Knaap, H.F.P. en Zandbergen, P., *Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden No. 311a; Physica* 24 (1958) 557
 (Day 20) Daynes, H.A., *Proc. Roy. Soc. A* 97 (1920) 273
 (Ell 25) Elliott, G.A. en Masson, I., *Proc. Roy. Soc. A* 108 (1925) 378
 (Ens 11) Enskog, D., *Phys. Z.* 12 (1911) 56; 533
 (Fri 62) Friedmann, H., *Adv. Chem. Phys.* IV (1962) 281
 (Gil 50) Giller, E.B., Duffield, R.B. en Drickamer, H.G., *J. Chem. Phys.* 18 (1950) 1027
 (Gre 36) Grew, K.E. en Atkins, B.E., *Proc. Phys. Soc.* 48 (1936) 415
 (Gre 49) Grew, K.E., *Proc. Phys. Soc.* 62 (1949) 655
 (Gre 52) Grew, K.E. en Ibbs, T., *Thermal diffusion in gases*, Cambridge University Press (1952)
 (Gre 54) Grew, K.E., Johnson, F.A. en Neal, W.E.J., *Proc. Roy. Soc. A* 224 (1954) 513
 (Gug 49) Guggenheim, E.A., *Thermodynamics*, North-Holland Publishing Comp., Amsterdam (1949)
 (Gur 44) Gurevich, L.E., *ZhETF.* 14 (1944) 60
 (Haa 49) Haase, R., *Z. Physik* 127 (1949) 1
 (Hea 41) Heath, H.R., Ibbs, T.L. en Wild, N.E., *Proc. Roy. Soc. A* 178 (1941) 380
 (Hir 54) Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F. en Bird, R.B., *Molecular theory of gases and liquids*, John Wiley & Sons, Inc, New York (1954)

- (Ibb 25) Ibbs, T.L., Proc. Roy. Soc. A 107 (1925) 470
- (Ibb 31) Ibbs, T.L. en Grew, K.E., Proc. Phys. Soc. 43 (1931) 142
- (Ima 64) Imam-Rahajoe, S., Curtiss, C.F. en Bernstein, R.B., Numerical evaluation of quantum effects on transport cross sections, Ther. Chem. Inst. Univ. of Wisconsin (1964)
- (Itt 55) Itterbeek, A. van en Nihoul, J., Acustica 5 (1955) 142
- (Itt 57) Itterbeek, A. van en Nihoul, J., Acustica 7 (1957) 180
- (Kih 49) Kihara, Imperfect gases, Asakusa Bookstore, Tokio (1949)
- (Kit 40) Kitagawa, J. Chem. Soc. Japan 61 (1940) 1243
- (Kot 62) Kotousov, L.S., JETP 32 (1962) 89
- (Mak 63) Makita, T. en Takagi, T., Rev. Phys. Chem. Japan 32 (1963) 1
- (Mas 54) Mason, E.A., J. Chem. Phys. 22 (1954) 169
- (Mas 57) Mason, E.A., J. Chem. Phys. 27 (1957) 75
- (Mas 65) Mason, E.A., Munn, R.J. en Smith, F.J., Thermal diffusion in gases, Inst. for molecular Physics, Univ. of Maryland (1965)
- (Mei 41) Meixner, J., Ann. Phys. 39 (1941) 333
- (Mei 43) Meixner, J., Ann. Phys. 43 (1943) 244
- (Mun 65) Munn, R.J., Smith, F.J., Mason, E.A. en Monchick, L., J. Chem. Phys. 42 (1965) 537
- (Mur 47) Murphey, B.F., Phys. Rev. 72 (1947) 834
- (New 58) Newman, R.B. en Jackson, L.C., Trans. Faraday Soc. 54 (1958) 1481
- (Pau 65) Paul, R., Howard, A.J. en Watson, W.W., J. Chem. Phys. 43 (1965) 1622
- (Pie 50) Pierce, N.C., Duffield, R.B. en Drickamer, H.G., J. Chem. Phys. 18 (1950) 950
- (Rei 64) Reichenbacher, W. en Klemm, A., Z. Naturf. 19a (1964) 1051
- (Rie 61) Rietveld, A.O., Proefschrift Leiden (1961)
- (Sli 64) Sliker, C.J.G., Proefschrift Amsterdam (1964)
- (Tun 50) Tung, L.H. en Drickamer, H.G., J. Chem. Phys. 18 (1950) 1031
- (Tro 51) Troyer, A. de, Itterbeek, A. van en Rietveld, A.O., Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden No. 2850; Physica 17 (1951) 938
- (Ver 54) Verheus, J., Destillatie handleiding, H.J. Paris, Amsterdam
- (Wal 58a) Waldmann, L., Schirdewahn, J. en Klemm, A., Z. Naturf. 16a (1961) 133
- (Wal 58b) Walther, J.E. en Drickamer, H.G., J. Phys. Chem. 62 (1958) 421

SUMMARY

In this thesis an account is given of the experiments in the field of thermal diffusion in binary gas mixtures. The first chapter contains a short survey of the different methods to analyse these mixtures. Furthermore, a detailed description is given of the method applied, i.e. the use of a catharometer with thermistors as temperature sensitive elements. In the second chapter a description is given of the two-bulb thermal diffusion apparatus, the purification of the gases and the rectification of D_2 and HD. A mathematical formalism is developed to make it possible to evaluate the thermal diffusion coefficient from measurements of the separation of a gas mixture in the two-bulb apparatus, when the thermal diffusion is strongly dependent on the reduced composition. Results are given of the low pressure experiments with binary mixtures of D_2 , He, HD and H_2 . In the third chapter these results are compared with the theory on transport phenomena from Chapman and Enskog. Calculations with classical and quantum mechanical collision integrals based on the modified Buckingham (exp-6) model come nearest to the results of the experiments. The collision integrals $\Omega^{(1,1)*}$ and $\Omega^{(1,2)*}$ are calculated from the measurements of the He- H_2 mixtures. The experiments with HD showed considerable deviations from the theoretical values. In the last chapter the experiments are described to investigate the influence of the pressure on thermal diffusion. In all our experiments an increasing separation was observed at higher pressures. The experimental results are compared with the values, evaluated with the theory developed by Haase. The discrepancy between the theoretical and experimental results proved to be considerable.

Teneinde te voldoen aan het verzoek van de Faculteit der Wetenschappen en Natuurwetenschappen volgt hier een overzicht van mijn studie. Van 1938 tot 1943 bezocht ik de Dalton-H.B.S. (thans Daltonlyceum geheten) te 's-Gravenhage. In 1945 begon ik de studie voor het middelbaar onderwijs wiskunde onder leiding van Dr. M. Scheffer te Den Haag. Het examen wiskunde M.O. akte KI werd in 1946 door mij met goed gevolg afgelegd. Van 1946 tot 1950 vervulde ik de militaire dienstplicht. Tijdens mijn dienstdienst werd ik in 1947 uitgezonden naar het toenmalige Nederlands Indië. Na terugkeer in Nederland in 1950 liet ik mij inschrijven aan de rijksuniversiteit te Leiden. Nadat ik in 1954 het candidaatsexamen in de wis- en natuurkunde met bijvak scheikunde had afgelegd werd ik op het Kamerlingh Onnes Laboratorium ingedeeld bij de werkgroep van Dr. A.M.R. van Iersel. Deze werkgroep hield zich bezig met het ontwikkelen van apparatuur, geschikt voor het meten van de absorptie van ultrageluid in verschillende media. Het doctoraal examen in de experimentele natuurkunde met bijvak mechanica legde ik in 1957 af. Hierna werd ik aangesteld tot wetenschappelijk medewerker van de Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie bij de Werkgroep voor Molecuulfysica onder leiding van Prof. Dr. A. van Itterbeek en Dr. J.J.M. Beenakker. Het reeds door mij aangevangen onderzoek naar de thermodynamische diffusie in binaire gasmengsels werd voortgezet. Na het vertrek van Prof. Dr. A. van Itterbeek berustte de leiding van de werkgroep bij Prof. Dr. K.W. Taconis en Prof. Dr. J.J.M. Beenakker. In augustus 1964 trad ik in dienst van het Ontwikkelings Laboratorium van de I.B.M. te Uithoorn.

Het in dit proefschrift beschreven onderzoek kwam tot resultaat dank zij de goede samenwerking welke ik met de leden van de technische en vaste staf heb gehad.

De directie van het I.B.M. Ontwikkelings Laboratorium wil ik ten slotte mijn erkentelijkheid betuigen voor de medewerking die ik heb mogen ondervinden bij de voltooiing van dit proefschrift.

