

**Einige Beziehungen zwischen Transportkoeffizienten  
und thermodynamischen Zustandsgrößen**

**Some Relations between Transport Coefficients and Thermodynamical Properties**

U. GRIGULL, M. REIMANN, München und J. BACH, Bobingen

## Einige Beziehungen zwischen Transportkoeffizienten und thermodynamischen Zustandsgrößen

### Some Relations between Transport Coefficients and Thermodynamical Properties

U. GRIGULL, M. REIMANN, München und J. BACH, Bobingen

**Zusammenfassung.** Eine früher mitgeteilte Beziehung [1] zwischen der Viskosität  $\eta$  und dem isenthalpen Joule-Thomson-Koeffizienten  $\delta_h$  wird für kleine Drücke theoretisch begründet und an sieben Stoffen nachgeprüft. Die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  wird als Funktion von  $\eta c_v$  für drei Stoffe dargestellt.

**Abstract.** A formerly given relation [1] between viscosity  $\eta$  and isenthalpic Joule-Thomson-coefficient  $\delta_h$  is proved theoretically for small pressures and checked with seven substances. The heat conductivity  $\lambda$  is presented as a function of  $\eta c_v$  for three substances.

#### Bezeichnungen

<p><math>B^*</math> dimensionsloser zweiter Virialkoeffizient  <math>B_1^*</math> Ableitung von <math>B^*</math> nach <math>T^*</math>. <math>B_1^* = T^* \cdot dB^*/dT^*</math>  <math>c_v</math> isochore spezifische Wärmekapazität  <math>C_p^0</math> isobare molare Wärmekapazität für <math>p \rightarrow 0</math>  <math>h</math> spezifische Enthalpie  <math>k</math> Boltzmann-Konstante. <math>k = R/N_A</math>  <math>M</math> molare Masse  <math>N_A</math> Avogadro-Konstante  <math>p</math> Druck  <math>R</math> molare Gaskonstante</p>	<p><math>R_i</math> spezifische Gaskonstante des Stoffes <math>i</math>  <math>t</math> Celsius-Temperatur  <math>T</math> Kelvin-Temperatur  <math>T^*</math> dimensionslose Temperatur. <math>T^* = kT/\varepsilon</math>  <math>\delta_h</math> isenthalper Joule-Thomson-Koeffizient.  <math>\delta_h = (\partial T/\partial p)_h</math>  <math>\varepsilon, \sigma</math> Konstanten der Potentialfunktion  <math>\eta</math> Viskosität  <math>\lambda</math> Wärmeleitfähigkeit  <math>\Omega^{(2,2)*}</math> dimensionsloses Stoßintegral</p>
---	---

In einer früheren Veröffentlichung [1] wurde eine Beziehung zwischen der Viskosität  $\eta$  und dem isenthalpen Joule-Thomson-Koeffizienten  $\delta_h$  von Wasser und Wasserdampf angegeben, die aus der Ähnlichkeit der Kurven  $\delta_h = \text{const}$  [1] und  $\eta = \text{const}$  [2] in der  $p, t$ -Ebene gefolgert wurde (vgl. auch [3]). Als einfachste Interpolationsgleichung im Bereich  $\delta_h \geq 0$  ergab sich die Beziehung

$$(\eta - \eta_0) (\delta_h - \delta_{h0}) = K_1 \quad (1)$$

mit den Werten für Wasser und Wasserdampf

$$\eta_0 = 120,483 \cdot 10^{-4} \text{ g/s m}, \quad (1a)$$

$$\delta_{h0} = -0,11 \text{ K/bar}, \quad (1b)$$

$$K_1 = 99,906 \cdot 10^{-12} \text{ K s}. \quad (1c)$$

Gl. (1) gilt sowohl für den flüssigen wie für den dampfförmigen Bereich.

Im folgenden wird Gl. (1) im Bereich kleiner Drücke theoretisch untersucht und an weiteren 6 Stoffen nachgeprüft, soweit entsprechende Werte von  $\eta$  und  $\delta_h$  zur Verfügung standen. Ferner wird die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  vom Produkt  $\eta c_v$  für drei Stoffe behandelt.

#### Viskosität und Joule-Thomson-Koeffizient bei kleinen Drücken

Die Viskosität  $\eta$  realer einatomiger oder unpolarer mehratomiger Gase läßt sich im Gebiet kleiner Drücke nach der Theorie von CHAPMAN und ENSKOG [4] berechnen. Das Ergebnis lautet in dimensionsloser Schreibweise

$$\eta^* = \frac{16 \pi^{1/2} \eta \sigma^2 N_A}{5 (M R \varepsilon / k)^{1/2}} = \frac{T^{*1/2}}{\Omega^{(2,2)*}} \quad (2)$$

Es bedeuten  $N_A$  die Avogadro-Konstante,  $M$  die molare Masse,  $R$  die molare Gaskonstante,  $k = R/N_A$  die Boltzmann-Konstante.  $\sigma$  und  $\varepsilon$  sind zwei Konstanten der Potentialfunktion der molekularen Wechselwirkung, wobei  $\sigma$  die Dimension Länge und  $\varepsilon$  die Dimension Energie eines Teilchens hat.  $T^* = kT/\varepsilon$  ist eine dimensionslose charakteristische Temperatur und  $\Omega^{(2,2)*}$  ist das dimensionslose, für den Impulsaustausch maßgebende Stoßintegral, das nur von  $T^*$  abhängt.

Der isenthalpe Joule-Thomson-Koeffizient  $\delta_h$  läßt sich im Bereich kleiner Drücke mit Hilfe des zweiten Virialkoeffizienten berechnen [5]. Das Ergebnis lautet in dimensionsloser Form

$$\delta_h^* = \frac{3 C_p^0 \delta_h}{2 \pi N_A \sigma^3} = B_1^* - B^* \quad (3)$$

Darin ist  $C_p^0$  die isobare molare Wärmekapazität bei verschwindendem Druck.  $B^*$  ist der dimensionslose zweite Virialkoeffizient und  $B_1^* = T^* d B^* / d T^*$  ist seine erste Ableitung nach der dimensionslosen charakteristischen Temperatur  $T^*$ , multipliziert mit  $T^*$ . Die Größen  $B^*$  und  $B_1^*$  hängen nur von  $T^*$  ab.

Sowohl zur Berechnung von  $\Omega^{(2,2)*}$  wie von  $B^*$  und  $B_1^*$  braucht man eine Potentialfunktion der molekularen Wechselwirkung. Unter Verwendung des Lennard-Jones-Potentials sind von HIRSCHFELDER u. a. [5] die genannten dimensionslosen Größen berechnet und tabelliert worden. Mit Hilfe dieser Werte kann man die Gültigkeit von Gl. (1) im Bereich kleiner Drücke nachprüfen. Sie müßte dort unter Verwendung von Gl. (2) und (3) in dimensionsloser Form lauten:

$$(\eta^* - \eta_0^*) (\delta_h^* - \delta_{h0}^*) = \frac{24 K_1 C_p^0}{5 \sigma (\pi M R \varepsilon / k)^{1/2}} = K_1^* \quad (4)$$

Es müßte sich also mit passend gewählten Werten von  $\eta_0^*$  und  $\delta_{h0}^*$ , den Asymptoten der Hyperbel, ein von  $T^*$  unabhängiger Wert  $K_1^*$  ergeben. Wie Bild 1 zeigt, erhält man mit  $\eta_0^* = 0,1663$  und  $\delta_{h0}^* = -1,485$  den Wert  $K_1^* = 3,899$ , der im Bereich  $0,3 < T^* < 6,5$  um nicht mehr als 2,7% von den nach Gl. (4) berechneten Einzelwerten (Kreuze in Bild 1) abweicht. Die obere Grenze des Gültigkeitsbereiches der Gl. (4) ( $T^* \approx 6,5$ ) fällt eng mit der dimensionslosen Inversionstemperatur des Joule-Thomson-Koeffizienten  $T^* = 6,47$  zusammen.

Damit ist nachgewiesen, daß sich die Hyperbel-Beziehung nach Gl. (1) für kleine Drücke in einem erheblichen Bereich von  $T^*$  theoretisch bestätigen läßt. Sie gilt nicht für den Grenzwert sehr hoher charakteristischer Temperaturen  $T^*$ , allerdings ließe sich auch für  $T^* > 6,5$  eine ähnliche, etwas kompliziertere Beziehung von der Form  $\eta^* = f(\delta_h^*)$  aufstellen. Da in diesem Bereich bisher kaum Meßwerte für  $\eta$  oder  $\delta_h$  existieren, wurde von der Wiedergabe solcher Beziehungen abgesehen. Der Gültigkeitsbereich der Hyperbel-Beziehung scheint im Gebiet positiver  $\delta_h$ -Werte zu liegen. Das wurde auch für den Bereich der Flüssigkeit bereits früher festgestellt [1].

Gl. (4) und die nach Bild 1 ermittelten Bestwerte von  $\eta_0^*$  und  $\delta_{h0}^*$  geben die Möglichkeit, die Asymptotenwerte  $\eta_0$  und  $\delta_{h0}$  aus den Beziehungen für kleine Drücke nach Gl. (2) und (3) mittels der Gleichungen

$$\eta_0 = \frac{5 \eta_0^* (M R \varepsilon / k)^{1/2}}{16 \pi^{1/2} \sigma^2 N_A} = 0,02932 \frac{(M R \varepsilon / k)^{1/2}}{\sigma^2 N_A} \quad (5)$$

$$\delta_{h0} = \frac{2 \pi \delta_{h0}^* N_A \sigma^3}{3 C_p^0} = -3,110 \frac{N_A \sigma^3}{C_p^0} \quad (6)$$

vorauszuberechnen. Diese Asymptotenwerte sind im ganzen Geltungsbereich der Hyperbelbeziehung Gl. (1) gültig; sie gelten also auch für den Bereich der Flüssigkeit, obwohl sie bisher nur für den Bereich der Gase bei kleinen Drücken theoretisch begründet werden können.

Die beiden Werte der Asymptoten  $\eta_0$  und  $\delta_{h0}$  nach den Gln. (5) und (6) enthalten außer den universellen

Größen  $R$ ,  $k$  und  $N_A$  und der molaren Masse  $M$  noch die beiden molekularen Parameter  $\varepsilon$  und  $\sigma$ .

Zahlenwerte für  $\eta_0$  und  $\delta_{h0}$  sind für 7 Stoffe mit Literaturwerten für  $\varepsilon$  und  $\sigma$  berechnet und in Tabelle 1 zusammengestellt worden. Hierauf wird weiter unten eingegangen.

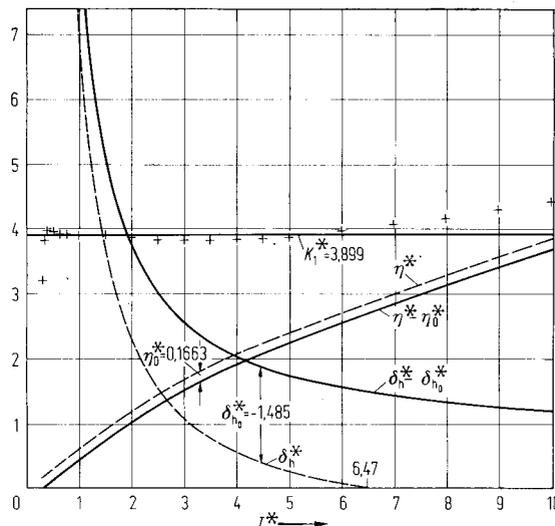


Bild 1. Graphische Darstellung der Hyperbel-Beziehung nach Gl. (4).

### Prüfung der $\eta$ , $\delta_h$ -Beziehung an weiteren Stoffen

In den Bildern 2 bis 8 ist die Viskosität  $\eta$  als Funktion des isenthalpen Joule-Thomson-Koeffizienten  $\delta_h$  dargestellt und zwar für Wasser, Ammoniak, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Stickstoff, Argon und Äthylen. Die Viskositäten für Wasser sind den Rahmentafeln [6] entnommen, der Joule-Thomson-Koeffizient ist nach der „1968 IFC-Formulation“ [7] berechnet. Die übrigen Viskositätswerte sind einer Stoffwertesammlung von WARGAFTIK [8] entnommen, die  $\delta_h$ -Werte für Ammoniak stammen von DIN [9], alle übrigen aus dem LANDOLT-BÖRNSTEIN [10]. Nur für Wasser (Bild 2) und Ammoniak (Bild 3) enthalten die Darstellungen auch Werte für den eindeutig flüssigen Zustand, das heißt für wesentlich unterkritische Temperaturen. Die übrigen Bilder enthalten überwiegend Werte für den gasförmigen Zustand, also für überkritische Temperaturen, allerdings auch solche bei hohen überkritischen Drücken. Zur besseren Orientierung sind charakteristische Werte für  $p$  und  $t$  in die Diagramme eingetragen.

In diesen Diagrammen (z. B. in Bild 2) liegen die Zustände für die Flüssigkeit bei kleinen Temperaturen und kleinen (unterkritischen) Drücken auf dem linken oberen Ast der hyperbelähnlichen Kurve. Bei steigender Temperatur und gleichbleibendem Druck durchläuft man diese Kurve von links oben nach rechts unten. Bei Erreichen der Sättigungswerte der Flüssigkeit springt der Zustandspunkt auf den Wert des gesättigten Dampfes, der auf dem rechten unteren Ast

Tabelle 1. Werte der Asymptoten  $\eta_0$  und  $\delta_{h0}$  und der Konstanten  $K_1$  und  $K_2$  für sieben Stoffe

Stoff	$M$ $10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$	$\sigma$ $10^{-10} \text{ m}$	$\epsilon/k$ K	$C_p^0$ $\frac{\text{J}}{\text{mol K}}$	$\eta_0$ $10^{-7} \frac{\text{kg}}{\text{sm}}$	$\delta_{h0}$ $\frac{\text{K}}{\text{bar}}$	$T_k$ K	$p_k$ bar	$K_1$ $10^{-10} \text{ K s}$	$K_2$	$\frac{K_1}{K_2}$ —
Ar	39,948	3,400	122	20,80	26,810	-0,3540	150,86	48,98	1,4982	6,412	0,2336
		3,418	124		26,745	-0,3597			1,5184	6,412	0,2368
		3,450	119,8		26,489	-0,3556			1,4868	6,412	0,2319
		3,465	116		25,171	-0,3747			1,4889	6,412	0,2312
		3,542	93,30		21,603	-0,4003			1,3650	6,412	0,2128
N <sub>2</sub>	28,0134	3,681	91,50	29,13	16,589	-0,3207	126,26	34,05	0,8399	5,2196	0,1609
		3,698	95,05		16,753	-0,3252			0,8599	5,2196	0,1648
		3,710	95,90		16,719	-0,3284			0,8666	5,2196	0,1660
		3,749	79,8		14,936	-0,3388			0,7988	5,2196	0,1530
		3,798	71,40		13,766	-0,3523			0,7655	5,2196	0,1467
CO	28,0106	3,59	110	29,15	19,122	-0,2974	134,2	35,0	0,8977	5,4056	0,1661
		3,690	91,7		16,525	-0,3229			0,8424	5,4056	0,1558
		3,706	88		16,049	-0,3272			0,8288	5,4056	0,1533
		3,763	100,2		16,610	-0,3425			0,8980	5,4056	0,1661
CO <sub>2</sub>	44,0100	3,897	213	35,84	28,305	-0,3094	304,19	73,81	1,3822	10,399	0,1329
		3,996	190		25,425	-0,3335			1,3386	10,399	0,1287
		4,070	205		25,458	-0,3524			1,4162	10,399	0,1362
		4,486	189		20,121	-0,4719			1,4988	10,399	0,1441
H <sub>2</sub> O	18,0153	2,641	809,1	33,52	76,851	-0,1029	647,3	221,2	1,2489	8,7544	0,1427
		3,106	960,6		60,532	-0,1675			1,6004	8,7544	0,1828
NH <sub>3</sub>	17,0306	2,300	400,5	35,05	69,334	-0,0650	405,5	113,0	0,7114	7,2125	0,0986
		2,900	558,3		51,478	-0,1304			1,0593	7,2125	0,1469
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28,0542	4,163	224,7	43,63	20,339	-0,3098	283,0	51,0	0,9945	8,9436	0,1112
		4,232	205		18,798	-0,3254			0,9657	8,9436	0,1080
		4,523	199,2		16,223	-0,3973			1,0174	8,9436	0,1138

der Kurve liegt und läuft bei weiter steigender Temperatur nach links zurück. Bei überkritischen Drücken fehlt naturgemäß der Sprung, dafür wechselt der Zustandspunkt bei steigenden Temperaturen seine Richtung auf der Hyperbel, wie das  $p, t$ -Diagramm mit Linien konstanter Viskosität zeigt ([2], dort Bild 2).

Die Streuung der Werte um eine ausgleichende Kurve ist in den Bildern 2 bis 8 durchaus verschieden. Am geringsten ist die Streuung offenbar bei Wasser (Bild 2) und Ammoniak (Bild 3). Das dürfte daran liegen, daß bei diesen Stoffen wegen ihrer technischen Bedeutung sowohl zuverlässige Meßwerte für die Viskosität  $\eta$  vorliegen als auch leistungsfähige Zustandsgleichungen zur Berechnung von  $\delta_h$  vorhanden sind. Die aus [9] entnommenen  $\delta_h$ -Werte von Ammoniak dürften mit Hilfe der thermodynamischen Konsistenz überprüft sein. Die Streuung ist häufig im Bereich kleiner  $\delta_h$ -Werte bei niedrigen Temperaturen besonders groß, etwa bei Argon und Stickstoff. Dazu ist zu beachten, daß in diesem Bereich zwar meist zuverlässige Meßwerte für  $\eta$  vorliegen, daß aber sowohl die Messung wie die Berechnung von  $\delta_h$  in der Nähe der Inversionslinie ( $\delta_h \approx 0$ ) besonders schwierig ist. Die aus [10] entnommenen  $\delta_h$ -Werte sind häufig aus gemessenen integralen Werten des Joule-Thomson-Koeffizienten berechnet. Auch diese Methode enthält gewisse Unsicherheiten.

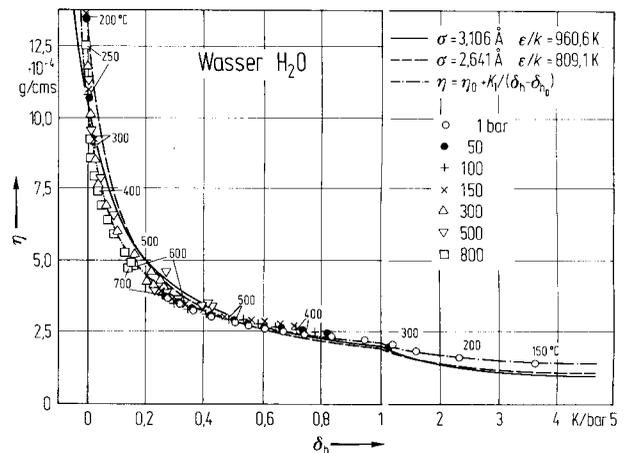


Bild 2.  $\eta, \delta_h$  - Beziehung für Wasser.

In die Bilder 2 bis 8 sind ferner Hyperbeln nach Gl. (1) eingetragen, wobei (mit einer Ausnahme bei Wasser) die Asymptotenwerte  $\eta_0$  und  $\delta_{h0}$  nach Gl. (5) und (6) und die Konstante  $K_1$  nach der aus Gl. (4) folgenden Beziehung

$$K_1 = \frac{5 K_1^* \sigma (\pi M R \epsilon / k)^{1/2}}{24 C_p^0} = 1,440 \frac{\sigma (M R \epsilon / k)^{1/2}}{C_p^0} \quad (7)$$

berechnet wurden. Für die Parameter  $\sigma$  und  $\epsilon/k$  wurden

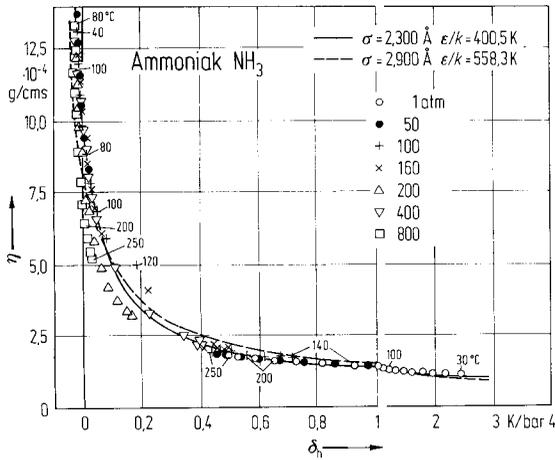


Bild 3.  $\eta, \delta_h$  - Beziehung für Ammoniak.

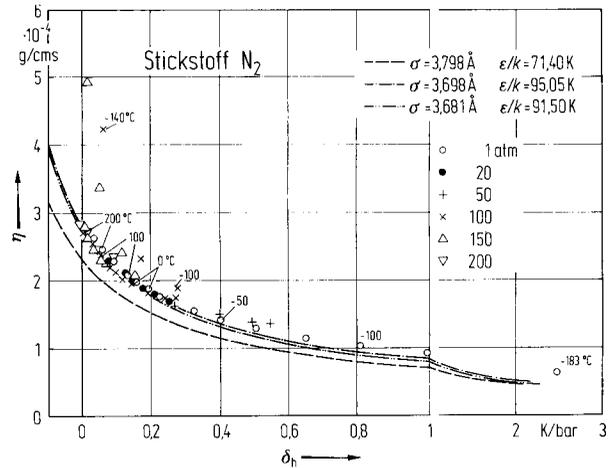


Bild 6.  $\eta, \delta_h$  - Beziehung für Stickstoff.

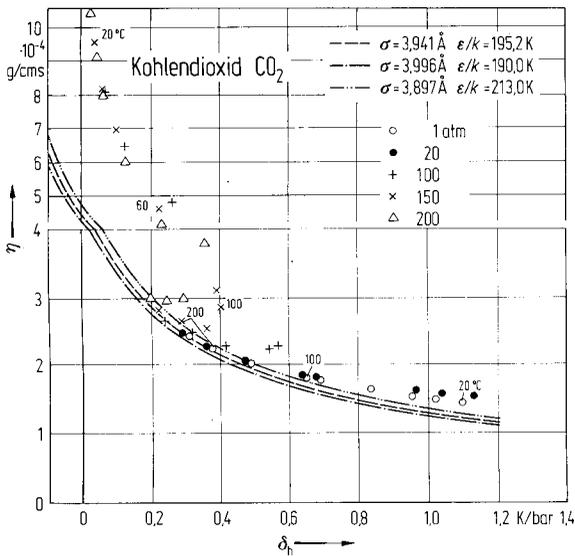


Bild 4.  $\eta, \delta_h$  - Beziehung für Kohlendioxid.

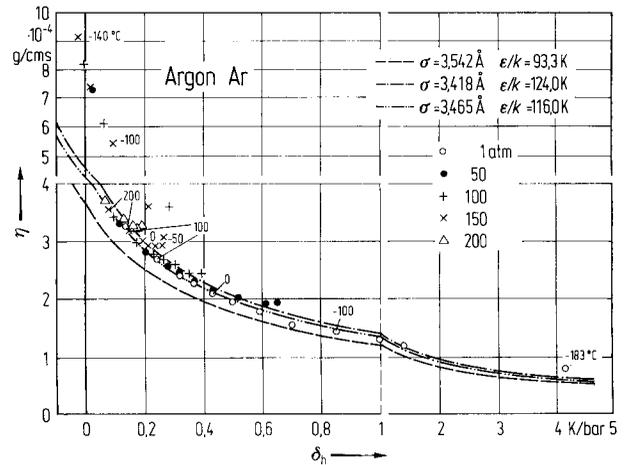


Bild 7.  $\eta, \delta_h$  - Beziehung für Argon.

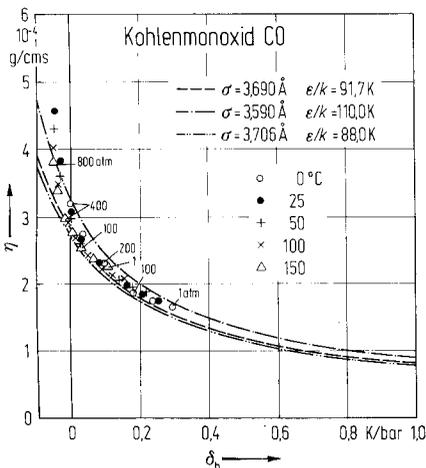


Bild 5.  $\eta, \delta_h$  - Beziehung für Kohlenmonoxid.

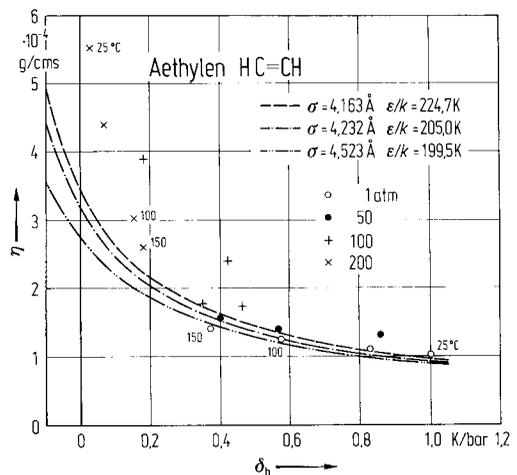


Bild 8.  $\eta, \delta_h$  - Beziehung für Aethylen.

Werte aus der Literatur [5, 11] benutzt, von denen einige in die Bilder 2 bis 8 eingetragen sind. Diese und weitere sind in Tabelle 1 wiedergegeben zusammen mit den errechneten Werten  $\eta_0$ ,  $\delta_{h0}$  und  $K_1$ . Für  $C_p^0$  wurde der Wert bei kleinen Temperaturen, bei denen die Schwingungsfreiheitsgrade noch nicht oder nicht wesentlich angeregt sind, verwendet.

Der Vergleich zwischen den Hyperbeln und den eingetragenen Punkten zeigt, daß in allen Fällen eine grundsätzliche Übereinstimmung herrscht, zumindest für nicht zu kleine  $\delta_h$ -Werte. Die Übereinstimmung ist für Wasser und Ammoniak am besten aus den schon oben erwähnten Gründen. Im Bereich  $\delta_h \approx 0$  steigen die wahren Werte steiler an als die Hyperbeln. Das bedeutet, daß die Hyperbelbeziehung nach Gl. (1) höchstens für  $\delta_h \geq 0$  brauchbar zu sein scheint. Ob allerdings die starken Abweichungen vom hyperbolischen Verlauf bei Kohlendioxid, Stickstoff und Argon im Bereich kleiner  $\delta_h$ -Werte reell oder durch die oben erwähnten grundsätzlichen Unsicherheiten ganz oder teilweise verursacht sind, muß zunächst offen bleiben. Für Äthylen liegt für eine endgültige Beurteilung eine zu geringe Zahl von Meßwerten vor.

Es sei aber darauf hingewiesen, daß nicht die hyperbolische Beziehung nach Gl. (1) das Entscheidende ist, sondern vielmehr die hier mitgeteilte Beobachtung, daß überhaupt eine Korrelation zwischen der Viskosität  $\eta$  und dem Joule-Thomson-Koeffizienten  $\delta_h$  zu bestehen scheint, die sowohl für den gasförmigen wie für den flüssigen Bereich bis hinauf zu hohen, überkritischen Drücken gilt. Die Hyperbelbeziehung nach Gl. (1) kann als bequeme Interpolationsgleichung angesehen werden, die einen allgemeinen Zusammenhang innerhalb gewisser Grenzen zutreffend beschreibt. Es bereitet keine grundsätzliche Schwierigkeit, anstelle von Gl. (1) eine Beziehung anzugeben, die im ganzen Bereich der Diagramme, also auch für negative  $\delta_h$ -Werte, den wahren Werten besser entspricht als die Hyperbel. Da aber bisher nur für zwei Stoffe (Wasser und Ammoniak) genügend „wahre“ Werte vorliegen, sei hier auf die Wiedergabe derartiger Beziehungen verzichtet.

Das zur Berechnung von  $\eta_0$ ,  $\delta_{h0}$  und  $K_1$  verwendete Lennard-Jones-Potential ist für Wasser als stark polaren Stoff nicht anwendbar und kann hier höchstens als erste Näherung angesehen werden. Wie Bild 2 zeigt, stimmen die mit zwei Wertepaaren von  $\sigma$  und  $\epsilon/k$  berechneten Hyperbeln nicht gut mit den eingetragenen Punkten überein. Die an erster Stelle in Bild 2 genannten Werte von  $\sigma$  und  $\epsilon/k$  wurden durch Approximation der Versuchswerte gewonnen. Auch für Ammoniak (Bild 3) sind die an erster Stelle genannten Werte von  $\sigma$  und  $\epsilon/k$  von uns durch Approximation gewonnen. Sie führen hier allerdings auf dieselbe Kurve, wie sie sich durch Variation von  $\eta_0$ ,  $\delta_{h0}$  und  $K_1$  ergibt, obwohl auch Ammoniak ein Dipolmoment besitzt. Für eine systematische Untersuchung über den Einfluß des Dipolmoments auf die  $\eta$ ,  $\delta_h$ -Beziehung

fehlen zur Zeit noch Meßwerte für weitere polare Substanzen.

### Reduktion von $\eta$ und $\delta_h$ mit kritischen Zustandsgrößen

Die Viskosität  $\eta$  läßt sich auch mit Hilfe kritischer Zustandsgrößen dimensionslos darstellen, wie es erstmals von KAMERLINGH ONNES [12] vorgeschlagen und später auch von anderen Autoren [13, 14] durchgeführt wurde. Benutzt man den kritischen Druck  $p_k$  und die kritische Temperatur  $T_k$  als unabhängige Variable, so erhält man die dimensionslose Viskosität

$$\eta^+ = \frac{\eta(RT_k)^{1/6} N_A^{1/3}}{p_k^{2/3} M^{1/2}} \quad (8)$$

Der isenthalpe Joule-Thomson-Koeffizient  $\delta_h$  läßt sich in der üblichen Weise dimensionslos schreiben als

$$\delta_h^+ = \frac{\delta_h p_k}{T_k} \quad (9)$$

Mit Hilfe dieser dimensionslosen Größen  $\eta^+$  und  $\delta_h^+$  kann man das Produkt

$$\frac{\eta}{\eta^+} \frac{\delta_h}{\delta_h^+} = \frac{M^{1/2} T_k^{5/6}}{N_A^{1/3} R^{1/6} p_k^{1/3}} = K_2 \quad (10)$$

bilden, das wie  $K_1$  die Dimension Temperatur mal Zeit hat. Für die sieben untersuchten Stoffe sind die kritischen Werte  $p_k$  und  $T_k$  sowie der nach Gl. (10) berechnete Wert  $K_2$  in Tabelle 1 eingetragen.

Der Quotient

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{\sigma(\epsilon/k)^{1/2} R^{2/3} N_A^{1/3} p_k^{1/3}}{C_p^0 T_k^{5/6}} = \frac{\sigma(\epsilon/k)^{1/2} R p_k^{1/3}}{C_p^0 T_k^{5/6} k^{1/3}} \quad (11)$$

enthält sowohl die molekularen Konstanten  $\sigma$  und  $\epsilon/k$  sowie die kritischen Größen  $p_k$  und  $T_k$ . Er kann daher dazu benutzt werden, um etwaige Beziehungen zwischen diesen beiden Größenpaaren darzustellen. Wie

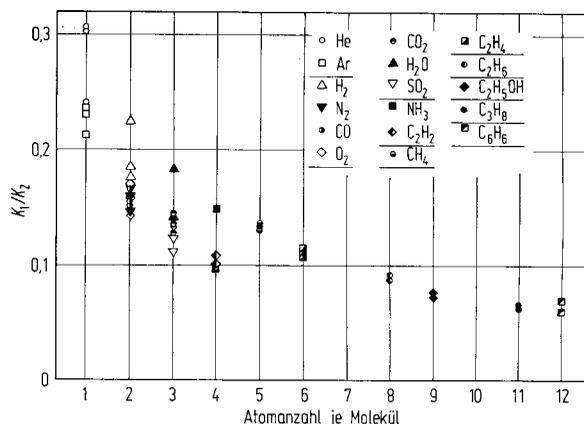


Bild 9. Verhältnis der Konstanten  $K_1/K_2$  nach Gl. (11) als Funktion der Zahl der Atome im Molekül.

Bild 9 zeigt, erhält man einen gewissen Gang zwischen  $K_1/K_2$  und der Anzahl der Moleküle im Atom. Die in Bild 9 eingetragenen Punkte sind mit verschiedenen, der Literatur [5, 11] entnommenen Werten von  $\sigma$  und  $\epsilon/k$  berechnet. Obwohl starke Streuungen gegen eine

etwa einzutragende Ausgleichskurve bestehen, ist der Verlauf von  $K_1/K_2$  doch eindeutiger, als es bei den dimensionslosen Faktoren, in die man  $K_1/K_2$  nach Gl. (11) noch zerlegen kann, der Fall wäre.

Die in der Literatur vorliegenden Werte der molekularen Konstanten  $\sigma$  und  $\epsilon/k$  sind meist entweder aus der Viskosität  $\eta$  oder dem Joule-Thomson-Koeffizienten  $\delta_h$  ermittelt. Die so erhaltenen Wertepaare stimmen nicht immer überein [5]. Bei Benutzung einer  $\eta$ ,  $\delta_h$ -Beziehung bietet sich die prinzipielle Möglichkeit, ausgeglichene Werte von  $\sigma$  und  $\epsilon/k$  zu erhalten. So scheinen für Ammoniak (Bild 3) die der ausgezogenen Kurve zu Grunde liegenden Werte von  $\sigma$  und  $\epsilon/k$  zuverlässiger zu sein als alle anderen.

Sprung von flüssigen zum dampfförmigen Bereich kleiner und verschwindet naturgemäß bei überkritischen Drücken.

Im dampfförmigen Bereich von Bild 10 liegen die Punkte für alle Drücke von 1 bar bis 500 bar nahezu vollständig auf einer gemeinsamen Kurve. Im Bereich der Flüssigkeit ist eine gewisse Aufspaltung nach einzelnen Isobaren zu erkennen.

Die kinetische Gastheorie liefert die Beziehung

$$\lambda = f\eta c_v \quad (12)$$

Während nach der elementaren Theorie  $f = 1$  sein sollte, erhielt MAXWELL (1868) und später CHAPMAN [15] für einatomige Gase den Wert  $f = 2,5$ . Nach einer

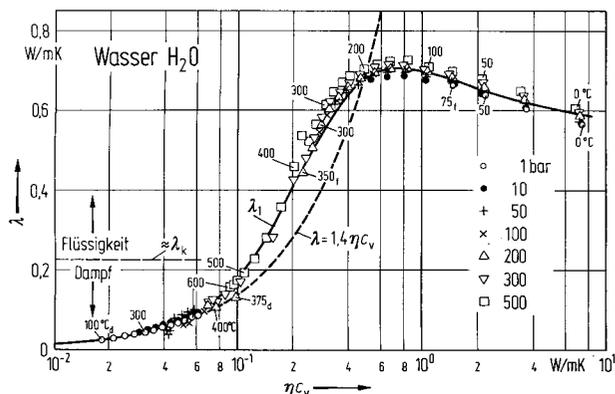


Bild 10. Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  als Funktion des Produktes  $\eta c_v$  für Wasser.  $\lambda_k$  bedeutet die Wärmeleitfähigkeit im kritischen Punkt.

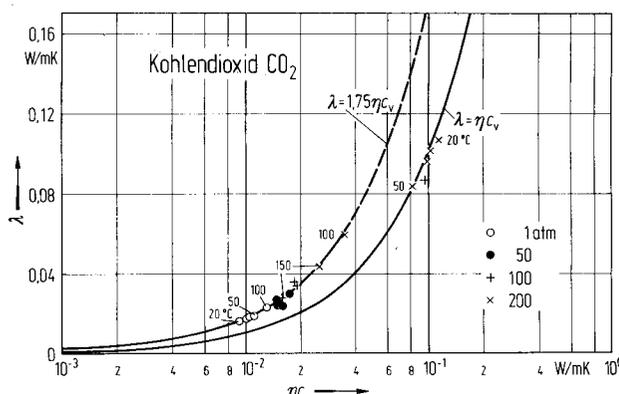


Bild 11. Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  als Funktion des Produktes  $\eta c_v$  für Kohlendioxid.

### Wärmeleitfähigkeit

Es wurde versucht, auch für die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  eine Beziehung zu thermodynamischen Zustandsgrößen herzustellen, die im flüssigen wie im gasförmigen Bereich gültig ist. Dafür bewährte sich die Auftragung von  $\lambda$  über dem Produkt  $\eta c_v$  mit  $c_v$  als der spezifischen (auf Masse bezogenen) isochoren Wärmekapazität. Bild 10 zeigt diese Beziehung für Wasser und Wasserdampf. Die Werte für  $\lambda$  und  $\eta$  sind den Rahmentafeln entnommen [6], die Werte für  $c_v$  nach der IFC-Formulation berechnet [7]. Der in Bild 10 eingetragene Wert  $\approx \lambda_k$  bedeutet die ungefähre Lage der kritischen Wärmeleitfähigkeit, die das Diagramm in den flüssigen und den gasförmigen Bereich unterteilt. Etwaige Anomalien in der Nähe des kritischen Punktes sollen hier außer Betracht bleiben.

In Bild 10 liegen die Werte für flüssiges Wasser im rechten oberen Teil. Bei  $p = \text{const}$  und steigender Temperatur laufen die Werte von rechts nach links. Die Indizes f (flüssig) und d (dampfförmig) kennzeichnen die der Grenzkurve benachbarten Rahmentafelwerte. Man erkennt den Sprung auf der 1-bar-Isobare von 75 °C im flüssigen auf 100 °C im dampfförmigen Bereich. Im Bereich des Dampfes laufen die Werte bei  $p = 1$  bar und steigender Temperatur nach rechts. Bei höheren Drücken (z.B. bei  $p = 200$  bar) ist der

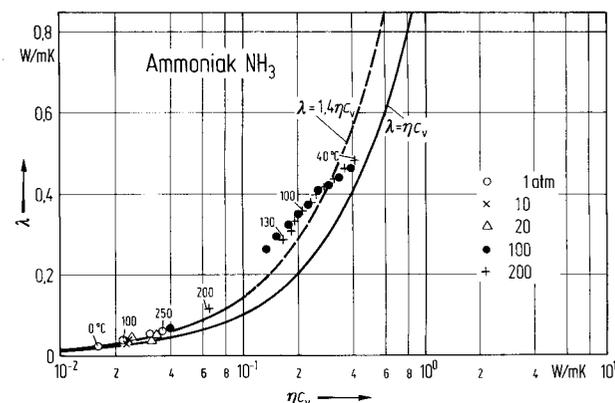


Bild 12. Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  als Funktion des Produktes  $\eta c_v$  für Ammoniak.

Theorie von EUCKEN [16] sollte  $f = 1,9$  für gestreckte und  $f = 1,75$  für gewinkelte mehratomige Gase sein.

Wie Bild 10 zeigt, gibt im Bereich des überhitzten Dampfes bis  $\eta c_v \approx 0,07$  W/mK die Beziehung

$$\lambda = 1,4 \eta c_v \quad (13)$$

die tatsächlichen Werte recht gut wieder. Für den gesamten Bereich des Dampfes und der Flüssigkeit läßt

sich eine Ausgleichskurve angeben, die in Bild 10 mit  $\lambda_1$  bezeichnet ist und die der Zahlenwertgleichung

$$\lambda_1 = \frac{x(1 + e^{dx})}{a + bx + cx^n} \text{ in W/mK} \quad (14)$$

gehört. Es bedeuten

$$\begin{aligned} x &= \eta c_v \text{ in W/mK} \\ a &= -3,4289 \\ b &= 1,8226 \\ c &= 3,0328 \\ d &= -45 \\ n &= -0,1 \end{aligned}$$

Diese Kurve für  $\lambda_1$  trifft die tatsächlichen Werte recht gut bis auf einen gewissen Bereich bei  $\lambda \approx 0,6$  W/mK, in dem die tatsächlichen Werte deutlich höher liegen.

Die ebenfalls von EUCKEN [17] angegebene Gleichung

$$\lambda = \eta c_v + 9 R_i \eta / 4 \quad (15)$$

stimmt für einen stark polaren Stoff wie Wasserdampf schlechter mit den wirklichen Werten überein als Gl. (13). In Gl. (15) bedeutet  $R_i$  die spezifische Gas-konstante eines Stoffes  $i$ .

Die Bilder 11 und 12 zeigen die entsprechenden Darstellungen für Kohlendioxid und Ammoniak. Obwohl wesentlich weniger Werte vorliegen als für Wasser, zeigt sich doch grundsätzlich der gleiche Verlauf. Die eingetragenen Kurven ergeben, daß im Dampfbereich von Kohlendioxid die Gl. (12) mit  $f = 1,75$  nach EUCKEN gut bestätigt wird, während bei dem polaren Ammoniak der Faktor  $f = 1,4$  (wie bei Wasser) zu bevorzugen ist.

In einer Funktion zwischen  $\lambda$  und  $\eta c_v$  läßt sich die Zustandsgröße  $c_v$  auch durch andere Ausdrücke ersetzen, die sich aus  $c_v$  mit thermodynamischen Methoden ableiten lassen. Auch kann man die Viskosität  $\eta$  unter Benutzung der oben beschriebenen  $\eta$ ,  $\delta_b$ -Funktion eliminieren. Hierdurch lassen sich weitere Beziehungen zwischen Transportkoeffizienten und thermodynamischen Zustandsgrößen aufstellen. Diese Möglichkeit soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt werden.

#### Literatur

1. GRIGULL, U., J. BACH u. M. REIMANN: Die Eigenschaften von Wasser und Wasserdampf nach der „1968 IFC-Formulation“. Wärme- und Stoffübertragung 1 (1968) S. 202/213.

2. GRIGULL, U., F. MAYINGER u. J. BACH: Viskosität, Wärmeleitfähigkeit und Prandtl-Zahl von Wasser und Wasserdampf. Wärme- und Stoffübertragung 1 (1968) S. 15/34.
3. Proc. Seventh International Conference on the Properties of Steam. Tokio 1968 (in Vorbereitung).
4. CHAPMAN, S., u. T. G. COWLING: Mathematical Theory of Non-uniform Gases. Cambridge 1939.
5. HIRSCHFELDER, J. O., C. F. CURTISS u. R. B. BIRD: Molecular Theory of Gases and Liquids. New York u. London 1954.
6. Properties of Water and Steam in SI-Units. Hrg. v. E. Schmidt. Berlin-Heidelberg-New York: Springer 1969 (in Gemeinschaft mit Verlag Oldenbourg, München) S. 154/155.
7. The 1968 IFC-Formulation for Scientific and General Use, issued by the International Formulation Committee of the Sixth International Conference on the Properties of Steam. Available from ASME, 345 East 47th Street, New York, N. Y. 10017, USA.
8. WARGAFTIK, N. B.: Handbuch der thermodynamischen Eigenschaften von Stoffen (russisch) Moskau 1956.
9. DIN, F.: Thermodynamic Functions of Gases. 1 London 1956.
10. LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. 6. Aufl., II. Bd., 4. Teil. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1961, S. 755/773.
11. SVEHLA, R. A.: Estimated Viscosities and Thermal Conductivities of Gases at High Temperatures. NASA TR R-132. Cleveland (Ohio) 1962.
12. KAMERLINGH ONNES, H.: Allgemeine Theorie der Vloestoffen. Verhandl. Koninkl. Akad. Wetenshapen 21 (1881) 2. Teil, S. 8.
13. BROMLEY, L. A., u. C. R. WILKE: Viscosity Behavior of Gases. Ind. Engng. Chem. 43 (1951) S. 1641/1648.
14. LE FEVRE, E. J.: A Preliminary Note on the Correlation of the Viscosities of Gases and other Fluids. DSIR/MERL/HEAT 38, National Engineering Laboratory, East Kilbride, Scotland, Februar 1953.
15. CHAPMAN, S.: The Kinetic Theory of a Gas Constituted of Spherically Symmetrical Molecules. Phil. Trans. Ser. A 211 (1912) S. 433/483.
16. EUCKEN, A.: Über das Wärmeleitvermögen, die spezifische Wärme und die innere Reibung der Gase. Phys. Z. 14 (1913) S. 324/332.
17. EUCKEN, A.: Allgemeine Gesetzmäßigkeiten für das Wärmeleitvermögen verschiedener Stoffarten und Aggregatzustände. Forschung Ing. Wesen 11 (1940) S. 6/20.

Prof. Dr.-Ing. U. GRIGULL  
Dipl.-Ing. M. REIMANN  
Institut A für Thermodynamik  
Technische Hochschule München  
Dr.-Ing. J. BACH  
Technische Abteilung  
Farbwerke Hoechst AG  
Werk Bobingen

Eingegangen am 12. Oktober 1969.