

Kältetagung Hannover 22. bis 24. November 1989

VISKOSITÄT VON KÄLTEMITTELN UND
KÄLTEMITTELGEMISCHEN IM GASFÖRMIGEN
UND ÜBERKRITISCHEN ZUSTAND

H. Nabizadeh und F. Mayinger
Lehrstuhl A für Thermodynamik
Technische Universität München

1. EINLEITUNG:

Im Hinblick auf neue Anwendungsgebiete von Kältemitteln in der Energietechnik, im Bereich mittlerer Temperaturen, ist die genaue Kenntnis der Viskosität dieser Stoffe im überkritischen Gebiet notwendig. Insbesondere sind experimentelle Untersuchungen an Kältemittelgemischen von Interesse, um daraus zuverlässige Mischungsansätze in einem weiteren Temperatur- und Druckbereich ableiten zu können.

Die am häufigsten angewendeten Meßmethoden zur Bestimmung der Viskosität sind die Kapillar-, die Kugelfallmethode und die Methode des rotierenden Zylinders. In jüngerer Zeit kam die Methode der oszillierenden Scheibe, das sogenannte Schwingscheiben-Viskosimeter, hinzu. Viskosimeter dieses Types sind vielfältig und insbesondere für die Bestimmung der Viskosität von Gasen in weiten Temperatur- und mittleren Dichtebereichen eingesetzt worden. Dieses Schwingscheiben-Viskosimeter bietet günstige Bedingungen im Hinblick auf eine einfache Handhabung, aber auch hinsichtlich der Genauigkeit und Zuverlässigkeit der gemessenen Werte.

2. DAS SCHWINGSCHEIBEN-VISKOSIMETER

In Bild 1 ist das bei unseren Messungen verwendete Schwingscheiben-Viskosimeter dargestellt. Beim Schwingscheiben-Viskosimeter liefert das logarithmische Dekrement der Torsionsschwingung einer an einem dünnen Faden aufgehängten Scheibe das Maß für die Viskosität. Die schwingende Scheibe befindet sich in der Mitte zwischen zwei festen Scheiben und trägt einen dünnen stabförmigen Ansatz, der das untere Ende des Torsionsdrahtes zentrisch aufnimmt. Schwingscheibe und Ansatz werden auf einer Präzisionsmaschine aus einem Stück gefertigt, um eine

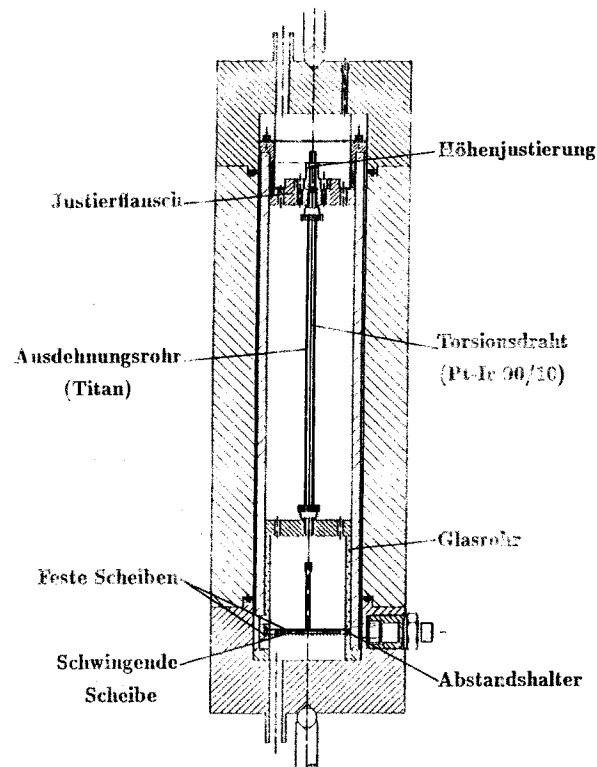


Abb.1 Schwingscheiben-Viskosimeter

auf wenige Mikrometer genaue Zentrierung des Ansatzes auf der Scheibe sicher zu stellen.

Die Schwingscheibe und der Torsionsdraht sind in einem Druckautoklaven untergebracht, der aus einem glatten Hohlzylinder und oben und unten walzenförmigen Endstücken besteht. Das Schwingsystem ist oben am Hohlzylinder mittels eines Justierflansches befestigt und zentriert. Der gesamte Autoklav ist oben und unten mittels zweier Kugeln drehbar gelagert, was auf der einen Seite leichte Beweglichkeit für die zum Einleiten der Oszillation und damit des Meßvorganges notwendige Auslenkung gewährleistet und andererseits eine feste und bleibende Justierung des gesamten Apparates gewährleistet.

Für die genaue und dosierte Temperierung ist der gesamte Autoklav mit abschnitt-

weise regelbaren Heizmänteln umgeben, auf die eine Isolierung nach außen aufgebracht ist. Die Temperierung erfolgt so, daß nach oben sich ein ganz geringer Temperaturanstieg über die gesamte Höhe einstellt, um jede freie Konvektion sicher auszuschließen. Die Messungen der Temperatur erfolgen mit einer Reihe von Thermoelementen, die über die Höhe verteilt und im Bereich der Schwingscheibe besonders konzentriert, zum Teil im Autoklav angebracht sind.

Tab.1 Charakteristische Daten des Schwingungssystems

Scheibendicke	$d=1.501$ mm
Scheibenradius	$R=29.555$ mm
Abstand der festen Scheiben	$D=3.520$ mm
Mittlerer Spaltweite	$b_1=b_2=1.010$ mm
Länge des Torsionsdrahtes	$L_0=397$ mm
Durchmesser des Torsionsdrahtes (Pt-Ir 90/10)	$d_0=0.06$ mm
Trägheitsmoment des Aufhängungssystems	$I=8502.2$ gr·mm ²
Schwingungsdauer im Vakuum bei 30°C	$T_0=37.98$ s
Eigendämpfung des Torsionsdrahtes bei 30°C	$\Delta_0=0.000048$

Eine vertikale Verlagerung der Schwingscheibe, infolge thermischer Ausdehnung des Torsionsdrahtes, der aus einer Platin-Iridium-Legierung (Pt-Ir, 90/10) besteht, wird durch die Kombination von Distanzrohren verhindert, deren Materialien und Längen so gewählt wurden, daß der obere Aufhängungspunkt des Torsionsdrahtes um das gleiche Maß nach oben verschoben wird, wie sich der Draht selbst temperaturbedingt ausdehnt. Zentrales Konstruktionselement ist dabei ein Titanrohr. Unterhalb dieses Rohres befindet sich ein Glasrohr geringerer Längenausdehnung. Die Ausdehnungskoeffizienten der Materialien und deren unterschiedliche Längenabmessungen gewährleisten, daß bei mittlerer Montage der schwingenden Scheibe zwischen den festen Scheiben unter Umgebungstemperatur, diese mittige Lage auch bis über 300°C genau eingehalten wird. Bei unseren späteren Beobachtungen zeigt sich eine axiale Verschiebung der schwingenden

Scheibe um nur 0.00045 mm/°C. Der Abstand zwischen den festen Scheiben, der bei der Kalibrierung und Auswertung eine maßgebende Rolle spielt, ist durch einen Glasring gegeben, der auf Toleranzen von wenigen Mikrometern geschliffen und optisch poliert ist. Die Auslenkung der Scheibe wird durch das seitlich im unteren Endstück angebrachte Fenster über ein Fernrohr optisch gemessen. Die charakteristische Daten des Viskosimeters sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

2.1 KALIBRIERUNG DES SCHWINGSCHLEIBEN-VISKOSIMETERS

Die oszillierende Bewegung einer Scheibe in einem viskosen Fluid wurde vielfach theoretisch behandelt. Nach der Theorie von Maxwell [1] wäre bei bekanntem Trägheitsmoment der schwingenden Scheibe, das sich leicht berechnen oder auch messen läßt, das Schwingscheiben-Viskosimeter ein absolutes Meßverfahren. Maxwell ging von einer idealen Strömung über die Scheibe aus und vernachlässigte Störungen, die sich am Rand der Scheibe endlichen Durchmessers einstellen. Das Reibmoment ergibt sich dann aus dem Oberflächenintegral der Gradienten der Winkelgeschwindigkeit zwischen Fluid und Scheibenoberfläche, die man in eine vereinfachte Navier-Stokes-Gleichung einsetzt, welche wiederum die kinematische Viskosität, also die zu messende Größe enthält.

In Wirklichkeit muß man aber, worauf bereits Newell [2] hinwies, eine Korrektur einführen, welche die realen Verhältnisse am Rand einer Scheibe endlichen Durchmessers berücksichtigt. Dieser Randkorrekturfaktor ist nur von den geometrischen Daten des Systems abhängig. Absolutmessungen der Viskosität, die mehrfach mit großer Genauigkeit mit dieser Methode durchgeführt wurden, sind jedoch nur möglich, wenn die Bedingungen

$$b_1 + b_2 + d \ll R \quad (1)$$

und

$$b_1 + b_2 + d \ll \delta \quad (2)$$

erfüllt sind. Dabei sind b_1 und b_2 die Abstände der schwingenden Scheibe von den festen Scheiben, d die Dicke und R der Radius der schwingenden Scheibe. Die Grenzschichtdicke an der schwingenden Scheibe ist mit δ bezeichnet. Diese Grenzschichtdicke ist durch die Gleichung

$$\delta = \sqrt{\frac{\eta \cdot T_0}{2\pi\rho}} \quad (3)$$

definiert, wobei η die dynamische Viskosität, ρ die Dichte des Mediums und T_0 die Schwingungsdauer im Vakuum bedeuten. Werden Messungen unter hohem Druck durchgeführt, wie die vorliegenden Messungen, dann wird die Grenzschichtdicke so klein, daß die Bedingungen (1) und (2) aus technischen Gründen nicht mehr eingehalten werden können. Für diesen Fall haben Kestin et al. [3,4] eine Methode entwickelt, die es erlaubt, Relativmessungen mit hoher Genauigkeit durchzuführen. Sie führen einen Korrekturfaktor C ein, den sie als Verhältnis des tatsächlichen Reibmomentes zum Reibmoment einer entsprechenden Scheibe ohne Randeffekte deuten.

$$C = \frac{M}{M_\infty} \quad (4)$$

Sie belegen durch experimentelle Daten, daß C bei gegebener Geometrie des schwingenden Systems nur eine Funktion der Grenzschichtdicke ist. Die Arbeitsformel zur Berechnung des Korrekturfaktors bei Kalibrierungsversuchen bzw. zur Berechnung der Grenzschichtdicke — und damit der Viskosität bei den eigentlichen Messungen — lautet:

$$C = \frac{2\frac{T_0}{T} (\Delta\frac{T_0}{T} - \Delta_0)}{(\pi\rho R^4 \delta/I) [H_1 K_2 + H_2 K_1 + (2d/R) \{H_1 + (3\delta T_0/2RT)\}]} \quad (5)$$

$$H_{1,2} = \left(1 \mp \frac{3}{2}\Delta - \frac{3}{8}\Delta^2\right) \cdot \left[2\left(\frac{T}{T_0}\right)^3\right]^{-1/2} \quad (5a, b)$$

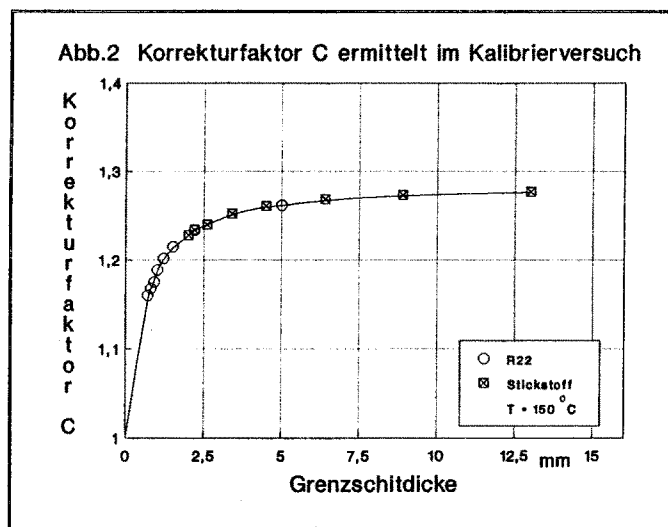
$$K_1 = \frac{\text{Sin}Y}{\cosh X - \cos Y}; \quad K_2 = \frac{\text{Sinh}X}{\cosh X - \cos Y} \quad (5c, d)$$

$$X, Y = \left(2\frac{T}{T_0}\right)^{-1/2} \cdot \left(1 \mp \frac{1}{2}\Delta + \frac{1}{8}\Delta^2\right) \cdot \left(\frac{b_1 + b_2}{\delta}\right) \quad (5e, f)$$

$$\Delta = \frac{1}{2\pi m} \cdot \ln \frac{\alpha_n}{\alpha_{n+m}} \quad (5g)$$

In der Gleichung (5) ist I das Trägheitsmoment des schwingenden Systems, Δ bzw. Δ_0 sind die logarithmischen Dekremente im Medium bzw. im Vakuum und T und T_0 die Schwingungsdauer im Medium und im Vakuum. Die geometrischen Daten sind in Tabelle 1 gegeben.

Wenn auch die Korrektur für die Randeffekte nicht groß ist, so bedeutet dies doch, daß die Schwingscheibenviskosimetrie im strengen Sinne ein Relativverfahren ist und daß die Kalibrierversuche mit einer Substanz gut bekannter Viskosität durchgeführt werden müssen. Für diese Kalibrierversuche wurde Stickstoff herangezogen, dessen Viskositätswerte aus einer Anzahl von Arbeiten sehr genau bekannt



sind. Abb. 2 zeigt die Werte, für den in Stickstoff mit unterschiedlichen Druckwerten ermittelten Korrekturfaktor C in Abhängigkeit von der Grenzschichtdicke. Der Korrekturfaktor C ist aber auch von den Abmessungen des schwingenden Systems insbesondere von den Abständen zwischen schwingender Scheibe und fester Scheiben abhängig. Für jede Geometrie des Schwingsystems, auch infolge thermischer Änderung, sind deshalb eigene Kalibrierversuche durchzuführen.

3. MESSUNGEN UND ERGEBNISSE

Die Viskosität der reinen Kältemittel R12, R22, R113 und R114, sowie der binären Gemische aus R12+R114 und R22+R114 wurde gemessen. Die Messungen wurden im überhitzten und überkritischen Gebiet bei Temperaturen zwischen 30 und 150°C und in einem Druckbereich von 1 bis 75 bar durchgeführt. Die Auswertung der Viskositätsmessungen erfolgte auf der Basis, wie in Abschnitt 2 beschrieben, der von Kestin et al. entwickelten Methode, welche auch bis in den Bereich hoher Drücke erlaubt, Messungen mit hoher Genauigkeit durchzuführen. In der Auswertung der Meßdaten geht die Dichte der zu untersuchenden Substanzen ein, weshalb deren Kenntnis von Bedeutung ist. Für reine Stoffe, deren Dichte genau bekannt ist, wird der Absolutfehler der mit dem Schwingscheiben-Viskosimeter ermittelten

Viskositätswerte — unter Einbeziehung der Kalibrierunsicherheiten — auf $\pm 0,6\%$ geschätzt.

Ergebnisse unserer früheren Viskositätsmessungen an reinen Kältemitteln R12, R22, R113 und R114 und Gemischen aus R12+R114 wurden in [5] veröffentlicht. Hier soll auf neueste Messungen eingegangen werden, die an R22 und an Gemischen aus R22+R114 durchgeführt wurden. Bei diesen Versuchsreihen wurde die obere Temperatur auf 150°C beschränkt, um das Auftreten von Dissoziation zu vermeiden.

In unseren früheren Untersuchungen erwies es sich als zweckmäßig, die Meßergebnisse der reinen Kältemittel und auch die ihrer Gemische nach der Methode der sog. Exzeß-Viskosität

$$\Delta\eta(p, T) = \eta(p, T) - \eta(p_0, T) \quad (6)$$

zu korrelieren. Hierbei beschreibt man zunächst die Temperaturabhängigkeit der Viskosität $\eta(p_0, T)$ bei niedrigem Druck und berücksichtigt dann in einem zweiten Ansatz den Einfluß der erhöhten Dichte infolge einer Drucksteigerung. Dieser Ansatz erwies sich auch für die Kältemittel R22 und Gemische aus R22+R114 als geeignet. Das Korrelationsverfahren beinhaltet aber die Notwendigkeit, die Viskosität bei niedrigem Druck — bzw. atmosphärischem Druck — besonders sorgfältig zu messen.

3.1 VISKOSITÄT BEI ATMOSPHERISCHEM DRUCK

Unsere Untersuchungen zeigen, daß die Viskosität dampfförmiger Kältemittel bei niedrigem Druck mit guter Genauigkeit der kinetischen Gastheorie folgt und die Chapman-Enskog-Gleichung kann mit Erfolg für die Vorhersage der Viskosität dieser Substanzen verwendet werden. Für die praktische Auswertung, wie es in der Literatur üblich ist, läßt sich die Viskosität der Kältemittel bei niedrigem Druck auch entsprechend dem Sutherland-Ansatz über der Wurzel der absoluten Temperatur in der einfachen Beziehung

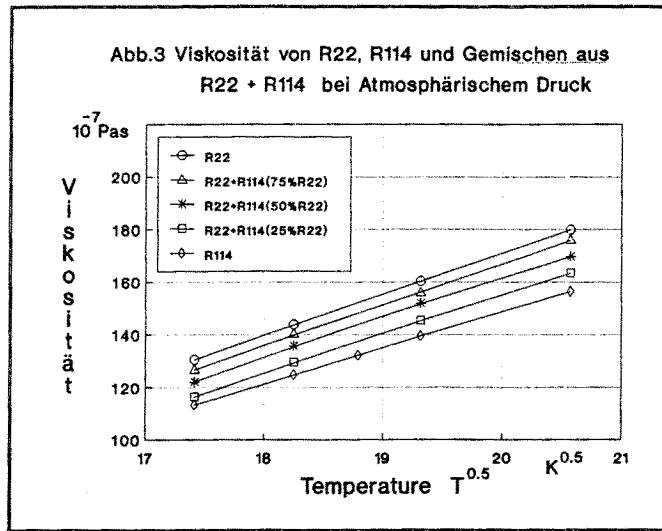
$$\eta_0 = A\sqrt{T} - B \quad [10^{-7} \text{Pas}] \quad (7)$$

mit einer Genauigkeit von $\pm 5\%$ darstellen. Die Koeffizienten A und B für die reinen Komponenten und für deren Gemische sind in Tab.2 zusammengestellt.

Tab.2 Koeffizienten der Sutherland-Gleichung für R22, R114 und deren Gemische

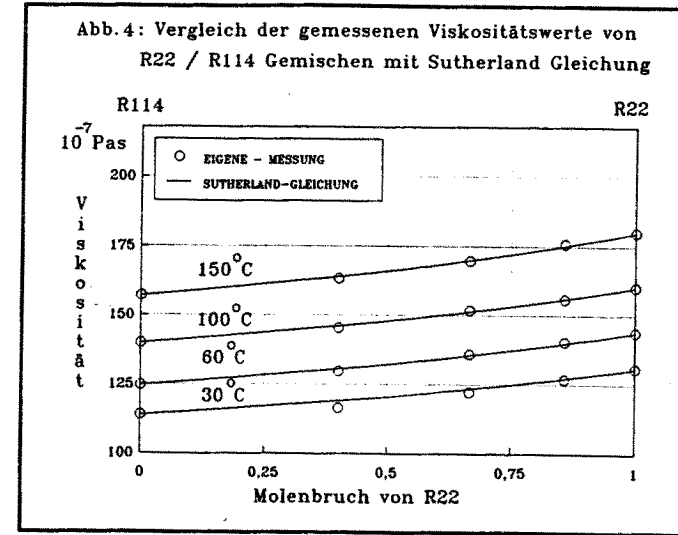
STOFF	A	B
R22	15.60	141.12
R22+R114 (25% R22)	14.85	141.91
R22+R114 (50%R22)	15.03	139.17
R22+R114 (75%R22)	15.46	142.40
R114	13.70	125.31

In Abb.3 sind unsere Meßwerte für die Kältemittel R22 und R114 wiedergegeben.



Zusätzlich sind in dieser Abbildung auch die Meßwerte der Gemische aus R22 und R114 mit den Massenkonzentrationen von $x_{R22} \approx 25.2, 50.3$ und 75.3% , ebenfalls bei atmosphärischen Druck, aufgetragen. Man erkennt, daß die Viskositätswerte der Gemische nahezu parallel zu denen des stärker polaren Stoffes R22 laufen, wobei der Einfluß der Polarität mit zunehmender Temperatur steigt. In Abb.4

ist für die verschiedenen Isothermen die Viskosität des Gemisches über dem Molenbruch von R22 aufgetragen. Es zeigt sich im untersuchten Temperaturbereich zwischen 30 und 150°C ein nicht lineares Verhalten der Gemischviskosität über der Konzentration.



Für die Berechnung der Viskosität der Gasmische bei niedrigem Druck sind eine Anzahl Korrelationen entwickelt worden [6,7,8,9,10]. Ein Vergleich der Vorhersagen dieser Korrelationen mit unseren Meßwerten ergab, daß die Gleichungen von Sutherland [9] oder der Ansatz von Bromley und Wilke [10], die auf der kinetischen Gastheorie aufbauen, mehr für die Vorhersage der Viskosität der Kältemittelgemische geeignet sind.

Die Viskosität der binären Gasmische bei niedrigem Druck kann nach der Sutherland-Beziehung

$$\eta_{\text{gem}} = \frac{\eta_i}{1 + \Phi_{ij} \left(\frac{y_2}{y_1} \right)} + \frac{\eta_j}{1 + \Phi_{ji} \left(\frac{y_1}{y_2} \right)} \quad (8)$$

berechnet werden, wobei y_i und y_j der Molenbruch der beiden Komponenten und Φ_{ij} und Φ_{ji} die Sutherland-Koeffizienten bedeuten. Diese Koeffizienten werden

zu der Viskosität der reinen Stoffe i und j und deren Molmassen M_i und M_j ins Verhältnis gesetzt.

$$\frac{\Phi_{ij}}{\Phi_{ji}} = \frac{\eta_i}{\eta_j} \cdot \frac{M_j}{M_i} \quad (9)$$

Die von uns durchgeführten Messungen erlauben es, mit guter Genauigkeit aus Gleichungen (8) und (9) die Koeffizienten Φ_{ij} und Φ_{ji} für die Gemische aus R22+R114 zu errechnen. Hierbei müssen die Viskositäten der Komponenten i und j , sowie mindestens ein Wert für die Viskosität des Gemisches η_{gem} bei gleicher Temperatur bekannt sein. Die so errechneten Sutherland-Koeffizienten für R22+R114-Mischungen ergeben sich dann zu

$$\Phi_{ij} = 1.515 \quad \text{und} \quad \Phi_{ji} = 0.669 \quad (10)$$

In Abb.4 sind die nach Gleichung (8) mit diesen Sutherland-Koeffizienten berechneten Gemischviskositäten mit den Meßwerten verglichen. Die mittlere Abweichung zwischen Meß- und Rechenwert beträgt 0.5%. Im gesamten untersuchten Temperaturbereich (30 bis 150°C) wurde keine Temperaturabhängigkeit der beiden Koeffizienten Φ_{ij} und Φ_{ji} festgestellt. Damit kann die Sutherland-Gleichung als bequeme Funktion für die Beschreibung der dynamischen Viskosität der Gasgemische aus R22 und R114 empfohlen werden.

Für die binären Gasgemische sind die Ansätze von Bromley und Wilke mit den Sutherland-Gleichungen identisch. Für die Berechnung der Sutherland-Koeffizienten schlagen sie die Beziehung

$$\Phi_{ij} = \frac{[1 + (\eta_i/\eta_j)^{1/2} \cdot (M_j/M_i)^{1/4}]^2}{2\sqrt{2} \cdot [1 + M_i/M_j]^{1/2}} \quad (11)$$

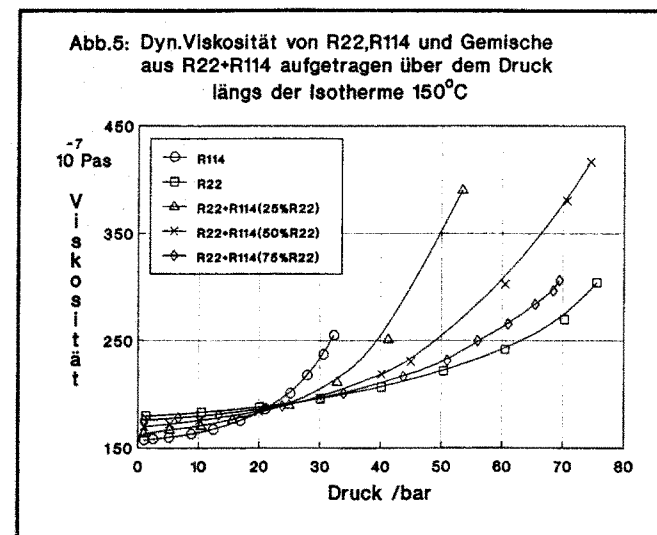
vor, wobei Φ_{ji} wiederum aus Gleichung (9) errechnet wird. In den Beziehungen von Bromley und Wilke muß für die Berechnung der Viskosität des Gasgemisches nur die Viskosität der reinen Komponenten bekannt sein. Aus unseren Messungen an reinen Komponenten R22 und R114 konnten wir diese Koeffizienten zu

$$\Phi_{ij} = 1.485 \quad \text{und} \quad \Phi_{ji} = 0.655 \quad (12)$$

berechnen, welche um etwa 2% von den über die Gleichungen (8) und (9) ermittelten Koeffizienten abweichen. Die nach Bromley und Wilke berechneten Viskositätswerte für die Gasgemische aus R22 und R114 weichen um etwa 0.9% von den experimentell ermittelten Werte ab.

3.2 VISKOSITÄT BEI HÖHEREN DRÜCKEN

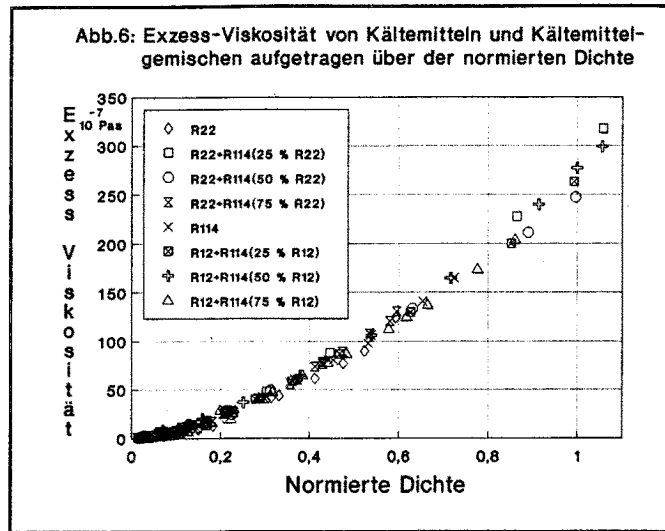
Die dynamische Viskosität von reinen Stoffen R22 und R114, sowie von Gemischen aus R22+R114 wurden bei höheren Drücken bis 75 bar längs der Isothermen 30, 60, 100 und 150°C gemessen. Wie Abb. 5 zeigt, kommt es zu einer Überschneidung der Viskositätswerte dieser beiden Stoffe bei einem Druck von etwa 25 bar auf der überkritischen Isotherme 150°C.



Die Viskositätswerte der Gemische aus diesen Stoffen liegen naturgemäß zwischen den beiden Grenzkurven. Dieser fächerförmige Verlauf der Gemischviskositäten wurde bereits bei unseren früheren Messungen [5] an R12, R114 und deren Gemischen beobachtet. Grund hierfür ist die Druckabhängigkeit der Dichte. Trägt man die Viskositätswerte über der Dichte auf, so verschwindet die fächerförmige Überschneidung und es ergeben sich parallele Kurvenscharen längs der jeweiligen Isothermen. Dies gibt den Hinweis, daß die Exzeß-Viskosität $\Delta\eta(p, T)$ mit guter Näherung als Funktion der Dichte für die untersuchten Kältemittel dargestellt werden kann.

Trägt man schließlich die Exzeß-Viskosität der reinen Stoffe sowie die der Gemische über der normierten Dichte ρ_{r0} auf, so fallen die Kurvenscharen, wie Abb. 6

zeigt, in guter Näherung zu einer Kurve zusammen. Bei dem Kältemittel R22, sowie seinen Gemischen beobachtet man eine leichte Auffächerung der Werte der Exzeß-Viskosität in der unmittelbaren Umgebung des kritischen Punktes. Dies ist vermutlich auf das polare Verhalten des Kältemittels R22 zurückzuführen.



Aus den experimentellen Daten früherer Messungen an R12, R113, R114 sowie deren Gemische konnte festgestellt werden, daß für alle von uns bisher gemessenen Kältemitteln und Kältemittelgemischen eine Temperatur existiert, bei der der Druckeinfluß neutral ist und unterhalb derer steigender Druck eine Verringerung der dynamischen Viskosität verursacht. Diese "Inversionsisotherme" läßt sich am besten und genauesten für reine Stoffe ermitteln, deren kritische Daten gut bekannt sind. Bei den Kältemitteln R12, R113 und R114 konnte diese Inversionstemperatur mit der einfachen Beziehung

$$T_{inv}/T_k = 0.78 \quad (13)$$

berechnet werden [4]. Dabei steht T_k für die kritische Temperatur des Stoffes. Wendet man dieses Ergebnis auf R22 an, so ist das Inversionsverhalten erst bei Temperaturen unter 15°C zu erwarten.

Für die Beschreibung der Exzeß-Viskosität für polare und unpolare Stoffe werden in der Literatur häufig die Ansätze von Jossi, Stiel und Thodos [11] zitiert.

Wir haben unsere Meßergebnisse mit den Ansätzen von Jossi et al. im Detail verglichen. Oberhalb der Inversionstemperatur zeigten sich Abweichungen von - 6%, bei einer reduzierten Dichte von $\rho_r \leq 0.4$, die mit steigender reduzierter Dichte systematisch bis - 12 % zunehmen. Diese Gleichungen geben außerdem den Temperatureinfluß auf die Exzeß-Viskosität nicht gut wieder.

Daraufhin haben wir eigene Überlegungen angestellt, eine empirische, in der Praxis einfach zu handhabende Gleichung zu entwickeln, welche die aus der Physik des Stoffverhaltens vorgegebenen Tendenzen möglichst gut nachempfinden. Ausgangsbasis für die Überlegung war dabei, daß

die Viskosität der untersuchten Kältemittel im gasförmigen Zustand dem Korrespondenzprinzip gehorcht,

die Druck- bzw. Dichteabhängigkeit der Viskosität dieser Kältemittel durch eine Inversionstemperatur geprägt ist, welche für alle zu beobachtenden Stoffe den reduzierten Wert $T_r = 0.78$ annimmt.

Aufgrund dieser Überlegungen und angestellter Vergleiche zwischen Vorhersagen und Meßergebnisse, schlagen wir für die Exzeß-Viskosität der reinen Stoffe sowie deren Gemische die Zustandsgleichung

$$[\Delta\eta] \xi z_k = T_r^{-2.2} [\ln(1.65 + \rho_{r0}^{0.8})]^{1.6} [e^{(1-0.78/T_r) \cdot \rho_{r0}} - 1] \quad (14)$$

vor. Der Parameter ξ und der kritische Realfaktor z_k sind durch die Ansätze

$$\xi = \frac{T_k^{1/6} R^{1/6} N_0^{1/3}}{M^{1/2} p_k^{2/3}} \quad \text{und} \quad z_k = \frac{p_k V_k}{R T_k} \quad (14a, b)$$

definiert. In den Gleichungen (14a,b) bedeuten $R = 8314$ die -allgemeine Gas-konstante in $\text{kJ}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $N_0 = 6.023^{26}$ die Avogadrokonstante in kmol^{-1} , T_k die kritische Temperatur in K, p_k der kritische Druck in $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$, M die Molmasse in $\text{kg}\cdot\text{kmol}^{-1}$, V_k das kritische Volumen in m^3/kmol und ξ in $(\text{Pa}\cdot\text{s})^{-1}$.

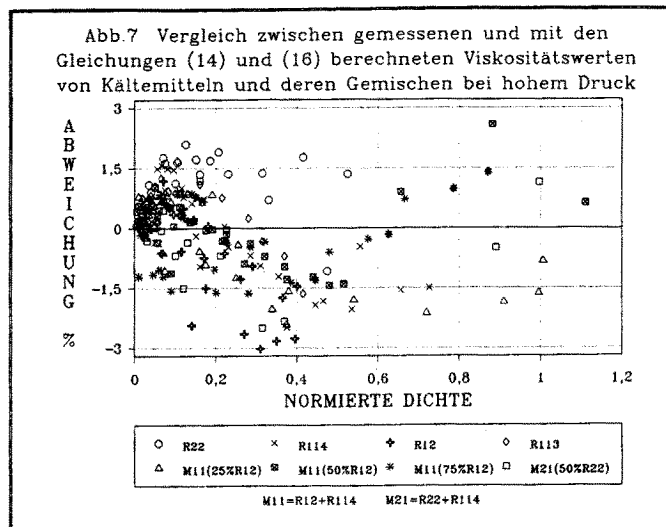
Wie schon früher erläutert, erwies es sich als zweckmäßig für die Normierung der Dichte eine reduzierte "Exzeß-Dichte" ρ_{r0} einzuführen, die wie folgt definiert ist:

$$\rho_{r0} = \frac{\rho - \rho_0}{\rho_k} \quad (15)$$

Die Bezugswerte für diese reduzierte Exzeß-Dichte sind in unserem Fall die Dichte ρ_0 bei 1 bar und die kritische Dichte ρ_k . Die Werte für die Null-Viskosität η_0 bei

atmosphärischem Druck können mit den Gleichungen in Abschnitt 3.1 berechnet werden. Die tatsächliche Viskosität bei hohem Druck ergibt sich aus Addition der Null-Viskosität η_0 und der Exzeß-Viskosität $\Delta\eta$ zu

$$\eta = \eta_0 + \Delta\eta \quad (16)$$



In Abb.7 sind die Abweichungen zwischen den nach Gleichungen (14) und (16) berechneten und den gemessenen Viskositätswerten dargestellt. Die mittlere Abweichung beträgt um 1.5%, wenn man die unmittelbare Umgebung des kritischen Punktes bzw. des kritischen Gebietes ausspart. In diesem Bereich können die maximalen Fehler über 3% liegen. Unsere Messungen lassen außerdem vermuten, daß R22 am kritischen Punkt eine Anormalität in der Viskosität aufweist, ähnlich wie sie auch bei Wasser [12, 13] schon beobachtet wurde.

LITERATUR

- [1] J. D. Maxwell, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*:156 (1866),249
- [2] G. F. Newell, *Z. angew. Math. Phys.* 10:160 (1959)
- [3] J. Kestin, W. Leidenfrost and C. Y. Liu, *ZAMP* 10 : 558 (1959)

- [4] J. Kestin and J.H. Whitelaw, *Physica* 29: 335 (1963)
- [5] H. Nabizadeh and F. Mayinger, *Int. Journal of Thermophysics*, 10 No.3 :701 (1989)
- [6] T.-H. Chung, L.L. Lee and K.E. Starling, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 23: 8 (1984)
- [7] K. Lucas, *Chem. Ing. Tech.* 46: 157 (1974)
- [8] D. Reichenberg, *Natl. Eng. Lab. Rept. Chem.* 53 (1977)
- [9] W. Sutherland, *Phil. Mag.* 40: 421 (1985)
- [10] L.A. Bromley and C.R. Wilke, *Ind. Eng. Chem.* 43: 1641 (1951)
- [11] J.A. Jossi, L.I. Stiel and G. Thodos, *AIChE J.* 8: 59 (1962)
- [12] L. S. Rivkin, A. S. Levin and L. B. Israilevskij, *Teploenergetika* 15 (12) :74 (1968)
- [13] G. Oltermann, *Diss. TU Hannover* (1976)