

# Messung der Temperaturleitfähigkeit reiner Fluide und binärer Gemische mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung

E. Reile, P. Jany und J. Straub, München

## Measurement of the thermal diffusivity of pure fluids and binary mixtures by dynamic light scattering

**Abstract.** Up to now dynamic light scattering was applied to measure the thermal diffusivity of fluids near the critical point only. With measurements on carbon dioxide it is proved that by means of an improved method it is possible to investigate an extended range of state. For pure fluids  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SF}_6$  and  $\text{CHF}_3$  (R23) as well as for several binary mixtures  $\text{CO}_2$ - $\text{SF}_6$  and  $\text{R23-SF}_6$ , the thermal diffusivity was measured along the critical isochore and the saturation line in both phases. Making use of the Lorentz-Lorenz relation the densities of both phases were calculated from the measurements of the refractive index. The thermal diffusivities as well as the difference in density may be expressed by simple power-law dependences on the reduced differential temperature  $\tau = (T - T_c)/T_c$ .

**Zusammenfassung.** Die dynamische Lichtstreuung wurde zur Messung der Temperaturleitfähigkeit von Fluiden bisher ausschließlich nahe des kritischen Punktes verwendet. Am Beispiel von Kohlendioxid wird nachgewiesen, daß es mit entsprechend verbesserter Meßmethode möglich ist, einen größeren Zustandsbereich zu untersuchen. Für die reinen Stoffe  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SF}_6$  und  $\text{CHF}_3$  (R23) sowie mehrere binäre Gemische  $\text{CO}_2$ - $\text{SF}_6$  und  $\text{R23-SF}_6$  wurde die Temperaturleitfähigkeit entlang der kritischen Isochoren und der Sättigungslinie in beiden Phasen gemessen. Die Dichten beider Phasen wurden mit Hilfe der Lorentz-Lorenz-Beziehung aus den gemessenen Brechungsindizes berechnet. Sowohl die Temperaturleitfähigkeiten als auch die Dichtedifferenz lassen sich durch einfache Potenzansätze in der reduzierten Temperaturdifferenz  $\tau = (T - T_c)/T_c$  ausdrücken.

### Formelzeichen

$a$	Temperaturleitfähigkeit
$A$	Koeffizient in Gl. (15)
$a_0$	Koeffizient in Gl. (14)
$B$	Koeffizient in Gl. (16)
$c$	Korrelationsfunktion
$c_p$	spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck
$c_T$	Korrelationsfunktion der Temperaturfluktuationen
$c_1, c_2, c_3$	Koeffizienten in Gln. (9) und (13)
$E$	Elektromagnetisches Feld
$E_0$	Amplitudenvektor des elektromagnetischen Feldes
$i$	elektrische Impulse
$I$	Lichtintensität
$k$	Wellenvektor
$k_B$	Boltzmann-Konstante

$LL$	Lorentz-Lorenz-Konstante
$M$	Molekülmasse
$n$	Brechungsindex
$N$	Anzahl der beobachteten Zeitintervalle
$o$	laufende Nummer der Korrelatorkanäle
$O$	Gesamtzahl der Korrelatorkanäle
$p$	Druck
$q$	Streuvektor
$r, R$	Ortsvektoren
$s$	spezifische Entropie
$t$	Zeit
$T$	Temperatur
$V$	Volumen
$x$	Konzentration
$\beta$	Exponent in Gl. (16)
$\Delta$	Schwankung einer Größe
$\epsilon$	Dielektrizitätskonstante
$\theta$	Streuwinkel
$\lambda$	Wärmeleitfähigkeit
$\lambda_L$	Wellenlänge des Lichtes
$\rho$	Dichte
$\tau$	reduzierte Temperaturdifferenz
$\varphi$	Exponent in Gl. (14)
$\chi_T$	isotherme Kompressibilität
$\omega$	Lichtfrequenz

### Indizes

$c$	kritischer Punkt
$i$	einfallendes Licht
$s$	Streulicht
$'$	flüssige Phase
$''$	gasförmige Phase
$\sim$	räumlich Fouriertransformierte

## 1 Einleitung

Zur Auslegung von Anlagen in der Energie- und Verfahrenstechnik ist es notwendig, neben den Zustandsgrößen der beteiligten Fluide auch deren Transportgrößen zu kennen, da nur dann eine sinnvolle Beschreibung der Strömungs- und Wärmetransportvorgänge möglich ist. Die dynamische Lichtstreuung oder Photonenkorrelationspektroskopie bietet die Möglichkeit, auf optisch-elektro-

nischem Wege die Temperaturleitfähigkeit sowohl reiner Fluide als auch fluider Gemische zu messen. Die größten Vorteile der Methode sind das Vorliegen der Probe im thermodynamischen Gleichgewicht und sehr kurze Meßzeiten. Dadurch wird es möglich, Messungen im Zweiphasengebiet und in der Nähe des kritischen Punktes zu erzielen.

Das Meßverfahren basiert auf der Analyse von Streulicht, das aufgrund spontaner lokaler Schwankungen der thermodynamischen Zustandsgrößen im Fluid entsteht. Da diese Fluktuationen in der Nähe des kritischen Punktes besonders groß werden und gleichzeitig langsam abklingen, wurde das Verfahren bisher ausschließlich in der direkten Umgebung von kritischen Punkten eingesetzt.

Ziel dieser Arbeit war es deshalb, die Methode der dynamischen Lichtstreuung weiterzuentwickeln, so daß eine Anwendung auch in größerer Entfernung vom kritischen Punkt möglich wird. Dies wird durch Messungen der Temperaturleitfähigkeit an mehreren reinen Fluiden und binären Gemischen in einem erweiterten Zustandsgebiet nachgewiesen. Zudem werden gemessene Brechungsindizes bzw. daraus berechnete Werte für die Dichte dargestellt.

## 2 Theorie

### 2.1 Meßprinzip

Die ungeordnete Bewegung der Moleküle in einem Fluid führt selbst im (makroskopischen) thermodynamischen Gleichgewicht zu lokalen Fluktuationen der Zustandsgrößen  $p$ ,  $\rho$  und  $T$ . Diese bewirken eine optische Inhomogenität des Mediums, so daß sich sekundäre Lichtwellen auch in anderen Raumrichtungen als der des primären Lichtes nicht mehr durch Interferenz auslöschen. Ist dieses Phänomen auch schon seit Beginn dieses Jahrhunderts bekannt, wird es doch erst seit den sechziger Jahren meßtechnisch genutzt, als mit der Entwicklung des Lasers intensive, kohärente Lichtquellen zur Verfügung standen.

Auf eine exakte Darstellung der Theorie, wie sie bei Berne und Pecora [1] oder Cummins und Pike [2, 3] zu finden ist, wird hier verzichtet und nur eine kurze Zusammenfassung gegeben.

Wird eine einfallende Lichtwelle mit dem Wellenvektor  $\mathbf{k}_i$ , der Frequenz  $\omega$  und dem elektromagnetischen Feld

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \exp[i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \quad (1)$$

in einem Streuvolumen gemäß Bild 1 gestreut, so läßt sich das elektromagnetische Feld des Streulichtes am Ort  $\mathbf{R}$  unter der Voraussetzung unveränderter Frequenz und Wellenlänge ( $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_s|$ ) berechnen zu

$$\mathbf{E}_s(\mathbf{R}, t) = \frac{\mathbf{E}_0}{4\pi \epsilon_0} \exp(i \mathbf{k}_s \cdot \mathbf{R}) \cdot \int \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \Delta \epsilon(\mathbf{r}, t) d^3 r \quad (2)$$

mit dem Streuvektor

$$|\mathbf{q}| = |\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s| = \frac{4\pi n}{\lambda_L} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (2a)$$

dem Brechungsindex  $n$  und der Wellenlänge  $\lambda_L$ .

Verantwortlich für die Erzeugung des Streulichtes ist somit  $\Delta \epsilon(\mathbf{r}, t)$ , die Schwankung der Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon(\mathbf{r}, t)$  am Ort  $\mathbf{r}$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  um ihren Gleichgewichtswert  $\epsilon_0$ . Bei Streuexperimenten erfaßt man jedoch nur die zu dem entsprechenden Streuwinkel  $\theta$  gehörende räumliche Fourierkomponente des gesamten Spektrums. Daraus folgt mit der Transformation

$$\Delta \tilde{\epsilon}(\mathbf{q}, t) = \int \exp(i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \Delta \epsilon(\mathbf{r}, t) d^3 r \quad (3)$$

und der Streulichtintensität  $I_s(\mathbf{R}, t) \sim |\mathbf{E}_s(\mathbf{R}, t)|^2$ , daß sich Informationen über das zeitliche Verhalten der Schwankungen in  $\epsilon$  im zeitlichen Verhalten der Streulichtintensität wiederfinden,  $I_s(\mathbf{R}, t) \sim |\Delta \tilde{\epsilon}(\mathbf{q}, t)|^2$ .

Der Einfluß der Fluktuationen der Zustandsgrößen auf die Dielektrizitätskonstante und der Zusammenhang mit Transportgrößen läßt sich am einfachsten veranschaulichen, wenn man  $\epsilon$  als Funktion der Dichte  $\rho$  und der Konzentration  $x$  betrachtet. Für die Fluktuationen gilt dann

$$\Delta \epsilon = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho}\right)_x \Delta \rho + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial x}\right)_\rho \Delta x, \quad (4)$$

die Relaxation der Fluktuationen  $\Delta \rho$  und  $\Delta x$  bestimmt somit das zeitliche Verhalten von  $\Delta \epsilon$ . Eine ausführliche Darstellung anhand aller hydrodynamischen Gleichungen findet man in [1–3], die wichtigsten Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Die Fluktuationen der Konzentration werden durch Massentransport abgebaut, das zeitliche Verhalten von  $\Delta x$  beinhaltet somit Informationen über den Diffusionskoeffizienten. Dies wird jedoch nur dann relevant, wenn der zweite Summand in Gl. (4) groß ist, also für Gemische mit großen Änderungen in  $\epsilon$  über der Konzentration oder nahe dem kritischen Entmischungspunkt und damit großen  $\Delta x$ .

Die Fluktuationen der Dichte lassen sich in voneinander unabhängige Fluktuationen der Entropie  $s$  und des Druckes  $p$  zerlegen. Beide können getrennt voneinander untersucht werden, da die Druckfluktuationen als thermisch angeregte Schallwellen eine Frequenzverschiebung im Streulicht verursachen (Brillouin-Streuung), während

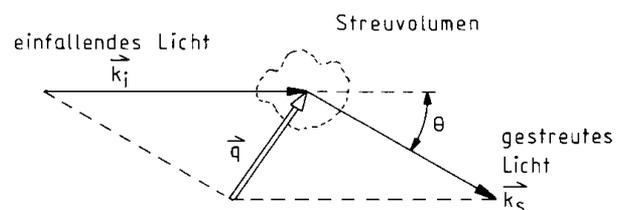


Bild 1. Streugeometrie

die Entropiefluktuationen die sogenannte Rayleigh-Streuung bewirken, bei der die Lichtfrequenz unverändert bleibt.

Aus dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik folgt, daß die Entropiefluktuationen wiederum in Fluktuationen des Druckes und der Temperatur zerlegt werden können. Da nach der Onsagerschen Regressionshypothese [4] die mikroskopischen Schwankungen im statistischen Mittel nach den gleichen Gesetzen gegen ihren Mittelwert hin abklingen, die für makroskopische Prozesse gelten, gilt für die Temperaturfluktuationen das Fouriersche Gesetz der Wärmeleitung

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta T(\mathbf{r}, t) = a \nabla^2 [\Delta T(\mathbf{r}, t)] \quad (5)$$

mit  $a = \lambda / (\rho c_p)$  als der Temperaturleitfähigkeit und  $\nabla$  als dem Nabla-Operator. Führt man analog zu Gl. (3) für  $\Delta T(\mathbf{r}, t)$  eine räumliche Fouriertransformation durch und löst die entstehende transformierte Wärmeleitgleichung, so folgt

$$\Delta \tilde{T}(\mathbf{q}, t) = \Delta \tilde{T}(\mathbf{q}, 0) \exp(-a q^2 t). \quad (6)$$

Da die Schwankungen aber einen stochastischen Vorgang darstellen, gilt Gl. (6) zwar im zeitlichen Mittel über viele Fluktuationen, eine einzelne Schwankung läßt sich jedoch nicht beobachten. Um eine Information über den zeitlichen Zusammenhang dieser Schwankungen zu bekommen, wird die zeitliche Autokorrelationsfunktion der Temperaturfluktuationen gemäß

$$c_T(t^*) = \overline{\Delta \tilde{T}(\mathbf{q}, 0) \cdot \Delta \tilde{T}(\mathbf{q}, t^*)} \\ = \lim_{t' \rightarrow \infty} \frac{1}{t'} \int_0^{t'} \Delta \tilde{T}(\mathbf{q}, t) \cdot \Delta \tilde{T}(\mathbf{q}, t + t^*) dt \quad (7)$$

gebildet. Diese nur von  $t^*$  abhängige Funktion ermöglicht eine Aussage über den statistischen Zusammenhang des Wertes der Größe  $\Delta \tilde{T}(\mathbf{q})$  zu einem beliebigen Zeitpunkt mit dem Wert dieser Größe um  $t^*$  später. Aus Gl. (6) und (7) folgt

$$c_T(t^*) = \overline{\Delta \tilde{T}(\mathbf{q}, 0)^2} \exp(-a q^2 t^*); \quad (8)$$

die Abklingkonstante  $1/(a q^2)$  der Korrelationsfunktion enthält somit direkt die Temperaturleitfähigkeit  $a$ .

Im Versuch wird die Korrelationsfunktion nicht aus den Temperaturfluktuationen gebildet sondern aus der über  $\Delta \varepsilon$  mit  $\Delta \tilde{T}$  gekoppelten Streulichtintensität  $I_s$  bzw. deren Umwandlung in elektrische Impulse  $i$  im Photomultiplier. Die Korrelationsfunktion dieser Meßgröße nimmt dann die Form an

$$c(t^*) = c_1 \cdot (1 + c_2 \exp(-2 a q^2 t^*)). \quad (9)$$

### 2.2 Abschätzung der Fluktuationen

Mit Hilfe von Energiebetrachtungen und anderen thermodynamischen Beziehungen (siehe [1]) läßt sich zeigen, daß

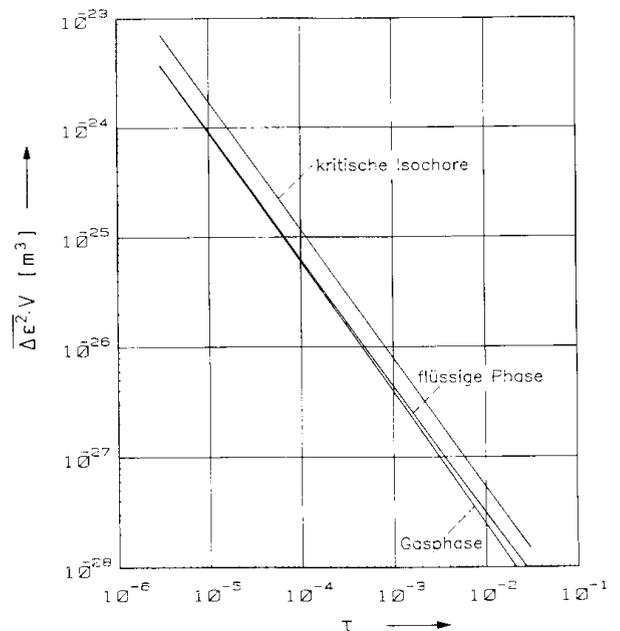
die Fluktuationen in der Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens gaussverteilt und umgekehrt proportional zum beobachteten Streuvolumen sind. Das mittlere Schwankungsquadrat, dessen Quadratwurzel ein Maß für die durchschnittliche Größe einer Fluktuation darstellt, läßt sich so berechnen. Für die Dichtefluktuation folgt beispielsweise

$$\Delta \rho^2 = \frac{1}{V} \cdot k_B T \rho^2 \chi_T \quad (10)$$

mit  $V$  als dem Streuvolumen,  $k_B$  der Boltzmann-Konstanten und  $\chi_T$  der isothermen Kompressibilität.

Mit Hilfe von Gl. (4) folgt daraus unter Vernachlässigung der Konzentrationsfluktuationen das mittlere Schwankungsquadrat der Dielektrizitätskonstanten, ein Maß für die Streulichtintensität.

Dies soll nun am Beispiel von  $\text{CO}_2$  sowohl auf der Sättigungslinie als auch auf der kritischen Isochore abgeschätzt werden. Als Daten dienen hierzu eigene Messungen der Brechungsindizes, aus denen mittels der Lorentz-Lorenz-Beziehung die Dichten folgen und die Gleichungen für  $\chi_T$  nach White und Maccabee [5], die im Bereich der reduzierten Temperaturdifferenz  $\tau = T - T_c / T_c$  von  $3 \cdot 10^{-6}$  bis  $3 \cdot 10^{-2}$  gelten. Wegen der Divergenz der isothermen Kompressibilität steigen die Dichtefluktuationen mit kleineren  $\tau$  sehr stark an. Bezieht man die Quadratwurzel des Schwankungsquadrates auf den absoluten Wert der Dichte, so erkennt man, daß die mittleren Fluktuationen für  $\tau < 10^{-5}$  in den Prozentbereich kommen. Aus der Kenntnis dieser großen Schwankungen lassen sich heute einige Phänomene am kritischen Punkt erklären.



**Bild 2.** Mittleres Schwankungsquadrat der Dielektrizitätskonstanten mal Volumen

Zur Berechnung von  $\overline{\Delta \varepsilon^2}$  ist noch der Faktor  $\partial \varepsilon / \partial \rho$  in Gl. (4) notwendig. Schätzt man ihn mit Hilfe der Lorentz-Lorenz-Beziehung und der gemessenen Brechungsindizes ab, so läßt sich  $\overline{\Delta \varepsilon^2} \cdot V$  als Funktion von  $\tau$  darstellen (Bild 2). Daraus lassen sich folgende Schlüsse ableiten:

Die Streulichtintensität wird nahe dem kritischen Punkt sehr groß und ist bei gleicher Temperaturdifferenz auf der kritischen Isochoren am größten, in der Gasphase am kleinsten. Diese Aussagen werden durch das Experiment bestätigt.

### 3 Experiment

#### 3.1 Versuchsaufbau

Den schematischen Aufbau der Versuchsanlage zeigt Bild 3. Als intensive, kohärente Lichtquelle dient ein Argon-Ionen-Laser. Im Aufweitfernrohr mit Raumfilter (1) wird der Strahl aufgeweitet und eine homogene Intensitätsverteilung über den Querschnitt erreicht. Mit Hilfe der Linse (2) wird der Strahl in die Meßzelle fokussiert. Die aus den Komponenten (3) bis (8) bestehende Streulichtoptik ist auf einem Maschinendrehtisch befestigt, dessen Achse durch den Brennpunkt des Laserstrahles verläuft. Damit läßt sich der Streuwinkel  $\theta$  einstellen und auf etwa sechs Winkelsekunden genau ablesen. Das Streulicht aus dem Brennpunkt des Laserstrahles wird durch die Linse (3) auf die Blende (5) abgebildet, die das effektiv erfaßte Meßvolumen definiert. Die Blende (4) begrenzt den bei der Messung erfaßten Raumwinkel  $\delta\theta$ , die Blende (6) soll bei sehr kleinen Streuwinkeln störendes Streulicht von den Fenstern der Meßzelle ausblenden. Das Interferenzfilter (7) läßt nur Licht der Laserfrequenz passieren, das von einer sogenannten Fourier-Transform-Linse auf die Kathode des Photomultiplier (8) abgebildet wird. Hier wird die einfallende Lichtintensität in elektrische Signale umgewandelt, die anschließend vorverstärkt (VV) werden. Der Diskriminator (Disk.) erzeugt dann eine Folge von Einzelimpulsen, die im digitalen Korrelator verarbeitet werden. Der Verlauf der Messung läßt sich am Oszilloskop ver-

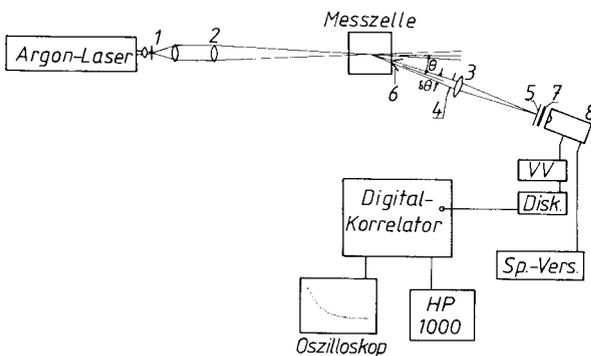


Bild 3. Schematischer Aufbau der Versuchsanlage

folgen, die Meßdaten werden über eine direkte Leitung auf einer HP-1000-Rechenanlage abgespeichert und ausgewertet.

Alle optischen Bauteile sind auf einem Doppel-T-Träger montiert, der zur Schwingungsdämpfung in Sand gelagert ist.

Als Meßzellen werden zwei druckfeste Edelstahlkammern mit 60 mm bzw. 110 mm Schichttiefe verwendet, die durch planparallele Glasscheiben abgeschlossen sind. Sie befinden sich in Thermostatküvetten, die ständig vom Thermostatwasser durchspült werden. Durch großes Küvettenvolumen und gute Isolierung läßt sich hohe Temperaturkonstanz verwirklichen.

Meßgrößen sind neben dem Streulicht die Temperatur, die mit Hilfe von Thermoelementen in der Wand der Versuchskammer registriert wird, der Druck, der über elektrische Druckaufnehmer und eine Öldruckwaage bestimmt wird und der Brechungsindex, der aus der Ablenkung eines Lichtbündels an einem auf das Austrittsfenster gekitteten Glasprisma berechnet wird.

Eine detaillierte Beschreibung des Versuchsaufbaus findet sich in [7].

#### 3.2 Versuchsauswertung

Die Werte für den Druck und die Temperatur können aus den registrierten elektrischen Spannungen schnell mittels Eichkurven berechnet werden. Der Brechungsindex  $n$  folgt aus der Messung des Ablenkwinkels eines parallelen Lichtbündels am Prisma. Die Dichte läßt sich dann aus der Lorentz-Lorenz-Beziehung zu

$$\rho = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{LL} \quad (11)$$

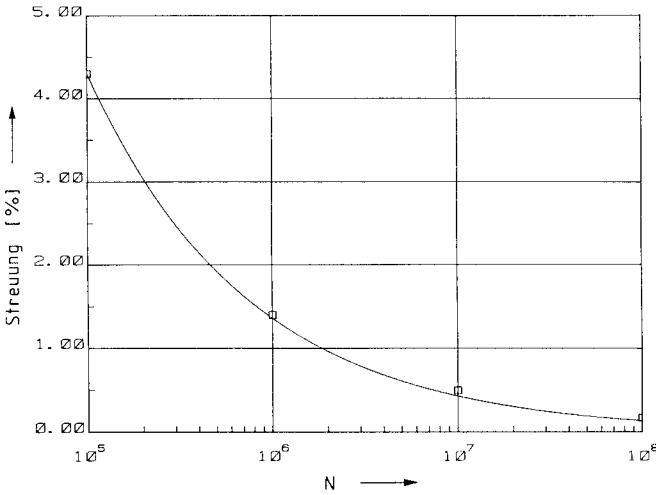
bestimmen mit  $M$  als der Molekülmasse und  $LL$  als der Lorentz-Lorenz-Konstanten. Wie [6] zeigt, läßt sich diese Größe innerhalb der Meßgenauigkeit für die Dichte hinreichend als konstant annehmen.

Zur Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit ist die Korrelationsfunktion gemäß Gl. (9) zu bilden. Sie wird elektronisch am Korrelator verwirklicht, der jedoch keine kontinuierliche Zeitfunktion bildet, sondern mit Hilfe von Multiplikationen und anschließenden Aufsummationen der während eines Zeitintervalles  $\delta t$  registrierten Einzelimpulse  $i(t_j) = i(t_j, t_j + \delta t)$

$$c(o \cdot \delta t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N i(t_j) \cdot i(t_j + o \delta t) \quad (12)$$

berechnet mit  $t_j = j \delta t$ .

Dadurch werden in den durchnummerierten Korrelatorkanälen ( $o = 1 \dots O$  mit  $t^* = o \delta t$ )  $O$  diskrete Werte registriert.  $N$  stellt die sehr große Zahl beobachteter Zeitintervalle dar. Im Idealfall einer völlig ungestörten Messung liefert der Korrelator die Normierungsgröße  $c_1$  aus Gl. (9), so daß aus einer linearen Regression der  $O$



**Bild 4.** Einfluß der Anzahl der beobachteten Zeitintervalle auf die Streuung der Meßergebnisse

diskreten Einzelwerte der Korrelationsfunktion mit Gl. (9) die Abklingkonstante  $1/(2 a q^2)$  folgt. Störungen durch Staubpartikel, die durch das Meßvolumen schweben, oder eine langsame Drift der Laserleistung führen jedoch zu einem additiven Beitrag in Gl. (9) [3, 7]. Deshalb wird mit der Korrelationsfunktion

$$c(t^*) = c_1(1 + c_2 \exp(-2 a q^2 t^*) + c_3) \quad (13)$$

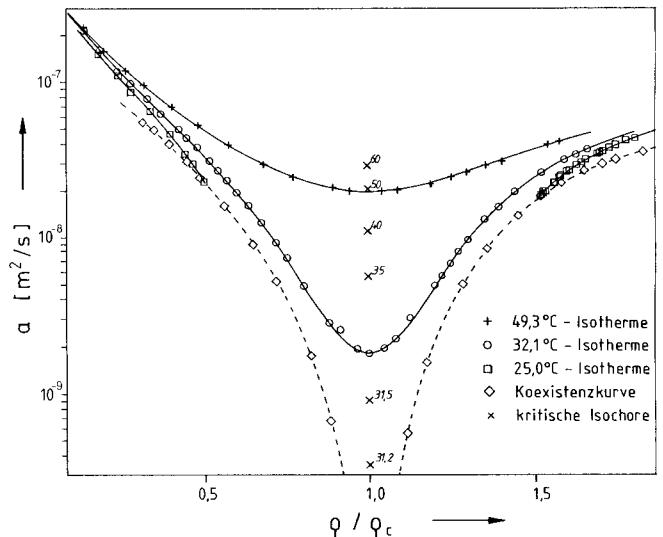
eine nichtlineare Ausgleichsrechnung durchgeführt. Aus der Abklingzeit  $1/(2 a q^2)$  und dem Streuvektor  $q$  nach Gl. (2a) folgt dann die Temperaturleitfähigkeit  $a$ .

Am verwendeten Korrelator K 7023 der Firma Malvern Instruments stehen  $O = 96$  Kanäle zur Verfügung, 4 weitere Monitorkanäle dienen zur Normierung. Das Zeitintervall  $\delta t$  (auch: „samplettime“) ist variabel und wird je nach Größe von  $a$  und  $q$  etwa zwischen  $10^{-7}$  s und  $10^{-4}$  s eingestellt. Da die Korrelation einen statistischen Prozeß darstellt, steigt die Genauigkeit mit zunehmender Meßdauer  $N \cdot \delta t$  entsprechend  $1/\sqrt{N}$  an. Wie Bild 4 zeigt, können bei Korrelationen über  $N = 10^6$  bis  $10^9$  samples gut reproduzierbare Meßergebnisse erzielt werden. Dies entspricht einer gesamten Meßdauer von etwa 1 bis 100 Sekunden.

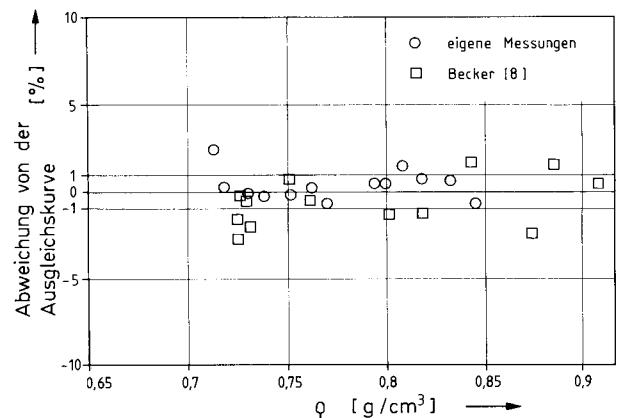
#### 4 Vergleichsmessungen an CO<sub>2</sub>

Zum Test der Meßanlage und zur Abklärung des Anwendungsbereiches wurden Messungen an Kohlendioxid durchgeführt. CO<sub>2</sub> wurde gewählt, weil hierfür zuverlässige Daten der Temperaturleitfähigkeit in der Literatur vorhanden sind, die mit Hilfe anderer Meßmethoden gewonnen wurden. Für den direkten Vergleich wurden zwei Isothermen bei 25 °C und 32,1 °C herangezogen, die Becker [8] mittels holographischer Interferometrie untersucht hat.

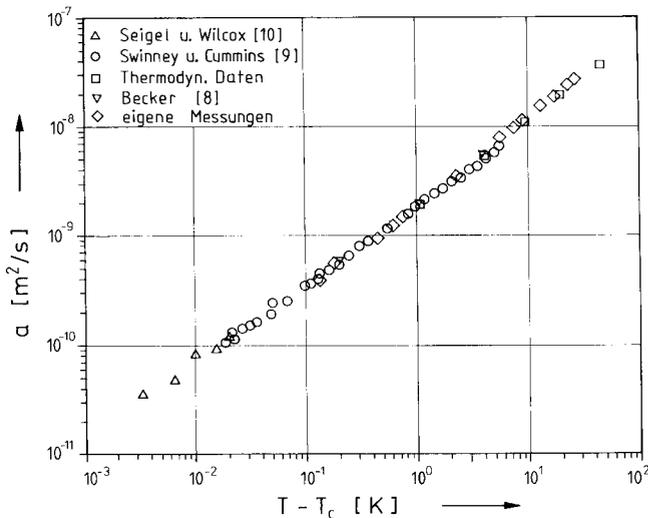
Diese Messungen sind zusammen mit den Ergebnissen für die 49,3 °C-Isotherme, des flüssigen und gasförmigen Astes der Sättigungslinie und der kritischen Isochoren in Bild 5 über der reduzierten Dichte aufgetragen. Sie umfassen einen Dichtebereich von etwa  $0,15 < \rho/\rho_c < 2$ . Die untere Grenze ist dabei bedingt durch die extreme Abnahme der Streulichtintensität bei kleinen Dichten (siehe Gl. (10)), während die Begrenzung nach oben aus der beschränkten Druckfestigkeit der Meßkammern entsteht, jedoch nicht prinzipieller Art erscheint. Die mittlere Abweichung der Meßwerte von den Splinefunktionen beträgt etwa 1%, ein Zeichen für gute Reproduzierbarkeit der Messungen. Die Messungen lassen sich mit denen von Becker am besten auf dem flüssigen Ast der 25 °C-Isothermen vergleichen, da hier die Werte für  $p$  und  $q$  auf etwa 0,1% übereinstimmen und somit derartige Unsicherheiten ausgeschlossen bleiben. In Bild 6 sind die prozen-



**Bild 5.** Temperaturleitfähigkeit von CO<sub>2</sub>



**Bild 6.** Vergleich der eigenen Meßwerte der Temperaturleitfähigkeit von CO<sub>2</sub> auf der 25 °C-Isothermen mit Literaturwerten



**Bild 7.** Temperaturleitfähigkeit von  $\text{CO}_2$  auf der kritischen Isochoren

tualen Abweichungen beider Meßreihen gegenüber der Ausgleichskurve nach Bild 5 aufgetragen. Die mittlere Streuung von nur etwa 1% zeigt die gute Übereinstimmung beider Meßverfahren.

Bild 7 zeigt, daß die dynamische Lichtstreuung in einem großen Temperaturbereich zuverlässige Meßwerte liefert. Es sind eigene Messungen der Temperaturleitfähigkeit längs der kritischen Isochoren über der Temperaturdifferenz  $T - T_c$  mit  $T_c$  als der Temperatur des kritischen Punktes aufgetragen. Die Daten von Swinney und Cummins [9] und Seigel und Wilcox [10], alle in geringer Entfernung vom kritischen Punkt gemessen, stimmen danach mit den eigenen sehr gut überein. Selbst für große Temperaturdifferenzen liegen die Werte sehr gut auf einer Linie mit den sogenannten „Thermodynamischen Daten“, die aus Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$ , Dichte  $\rho$  und spezifischer Wärmekapazität  $c_p$  gebildet sind. Auch die Daten von Becker [8], mit Hilfe holographischer Interferometrie gewonnen, liegen übereinstimmend auf der Linie.

## 5 Ergebnisse

Die untersuchten Stoffe waren neben  $\text{CO}_2$  Schwefelhexafluorid ( $\text{SF}_6$ ) und Trifluormethan ( $\text{CHF}_3$ , R23) sowie mehrere Gemische aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{SF}_6$  bzw. R23 und  $\text{SF}_6$ . Mit  $\text{SF}_6$  und  $\text{CO}_2$  standen somit zwei unpolare Stoffe mit relativ großer bzw. kleiner Molekülmasse zur Verfügung, während R23 als Vertreter stark polarer Fluide (Dipolmoment 1,65 Debye) ausgewählt wurde.

Die Messungen wurden entlang der Sättigungslinie in beiden Phasen sowie entlang der kritischen Isochoren durchgeführt. Die Ergebnisse werden über der reduzierten Temperaturdifferenz  $\tau = |T - T_c|/T_c$  dargestellt.

Tabelle I zeigt eine Zusammenstellung der untersuchten Substanzen mit ihren kritischen Werten. Dabei stellen

$T_c$ ,  $p_c$  und  $n_c$  Meßwerte dar, während für die reinen Substanzen  $\rho_c$  und  $M$  aus [11] entnommen sind.  $LL$  ist für die reinen Substanzen aus Gl. (11) berechnet, für die Gemische werden  $LL$  und  $M$  aus linearen Mischungsansätzen berechnet.  $\rho_c$  folgt dann wiederum aus Gl. (11).

### 5.1 Temperaturleitfähigkeit

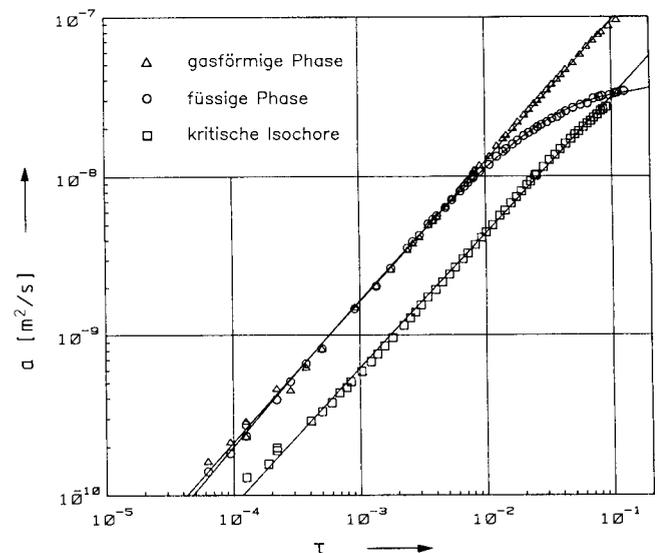
Nach der Theorie der „scaling laws“ kritischer Phänomene, z.B. [12], lassen sich Zustandsgrößen wie auch Transportgrößen (siehe auch [13]) im kritischen Gebiet durch einfache Potenzgesetze in Abhängigkeit von  $\tau$  beschreiben. Die dabei auftretenden Exponenten werden als universell, d.h. weitgehend unabhängig von molekularen Eigenschaften angenommen.

Zur Darstellung der Temperaturleitfähigkeit mit dem Potenzansatz

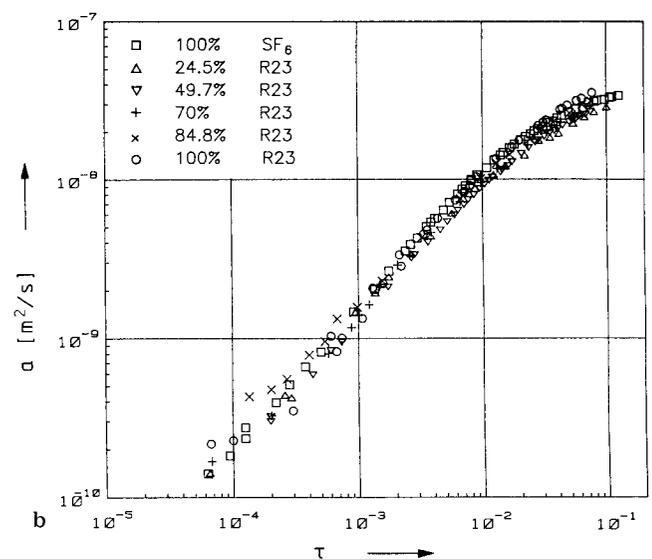
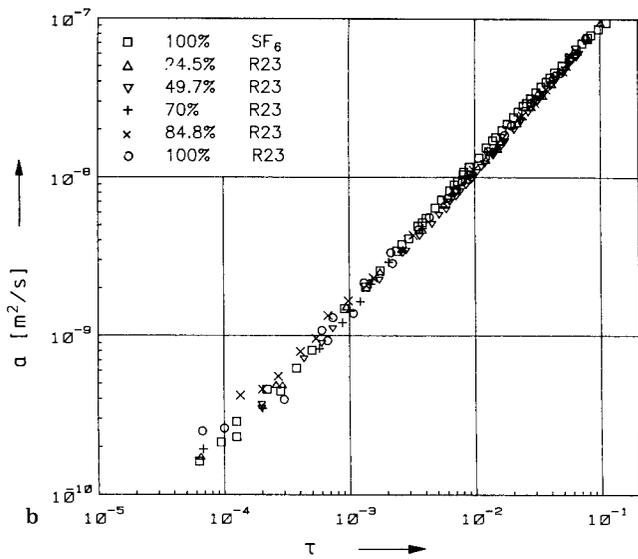
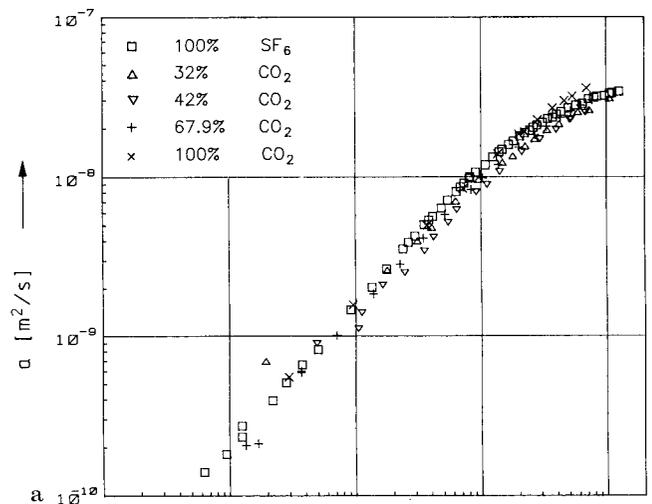
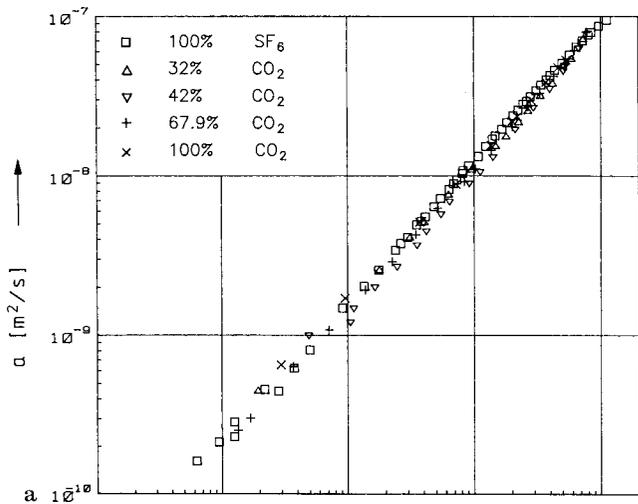
$$a = a_0 \tau^\varphi \quad (14)$$

**Tabelle I.** Kritische Daten und Stoffeigenschaften der untersuchten Substanzen mit  $\rho_c$  und  $M$  der reinen Substanzen nach [11]

	$T_c$ [K]	$p_c$ [bar]	$n_c$	$\rho_c$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$LL$ [cm <sup>3</sup> /mol]	$M$ [g/mol]
100% $\text{SF}_6$	318,73	37,38	1,0878	0,741	11,35	146,0
32% $\text{CO}_2$	308,81	45,50	1,0917	0,692	9,85	113,4
42% $\text{CO}_2$	304,78	48,69	1,0932	0,671	9,38	103,2
67,9% $\text{CO}_2$	296,67	57,78	1,0985	0,605	8,17	76,8
100% $\text{CO}_2$	304,22	73,72	1,1077	0,464	6,67	44,0
24,5% R23	307,81	41,45	1,0884	0,715	10,32	127,4
49,7% R23	300,15	43,58	1,0868	0,665	9,27	108,2
70% R23	296,17	45,00	1,0846	0,612	8,42	92,8
84,8% R23	296,21	46,40	1,0830	0,570	7,80	81,6
100% R23	299,17	48,80	1,0804	0,516	7,17	70,0



**Bild 8.** Temperaturleitfähigkeit von  $\text{SF}_6$



**Bild 9a und b.** Temperaturleitfähigkeit der Gasphase. **a** CO<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub>; **b** R23-SF<sub>6</sub>

**Bild 10a und b.** Temperaturleitfähigkeit der flüssigen Phase. **a** CO<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub>; **b** R23-SF<sub>6</sub>

ist daher eine doppeltlogarithmische Auftragung zweckmäßig. Bild 8 zeigt als Beispiel die Meßwerte von SF<sub>6</sub> für die kritische Isochore und beide Phasen längs der Sättigungslinie.

Dabei wird folgendes deutlich:

(i) Die Temperaturleitfähigkeiten der flüssigen und gasförmigen Phase werden mit Annäherung an den kritischen Punkt für etwa  $\tau < 0,01$  praktisch identisch.

(ii) Im untersuchten Temperaturbereich lassen sich die Temperaturleitfähigkeiten der Gasphase und der kritischen Isochoren sehr gut mit Ansatz (14) beschreiben. Die resultierenden Exponenten  $\varphi$  sind dabei relativ ähnlich.

(iii) Für die flüssige Phase weichen die Meßwerte für etwa  $\tau > 0,01$  von der Geraden gemäß Gl. (14) ab. Dies läßt sich durch eine einfache Modifizierung des Ansatzes

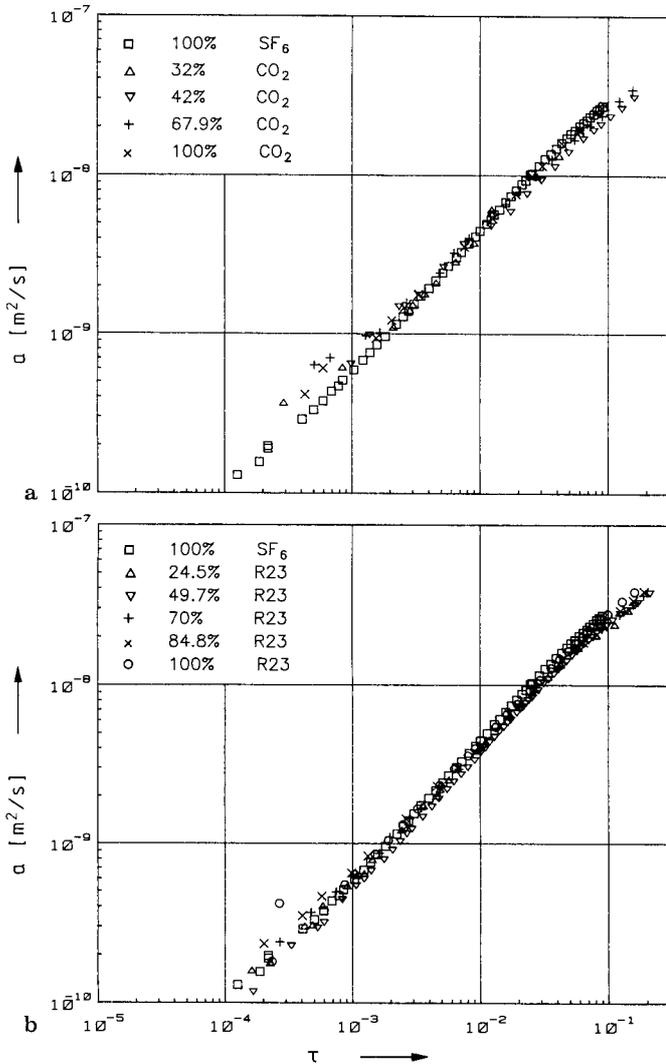
beschreiben, indem

$$\varphi = \varphi_0 + \varphi_1 \cdot \tau \quad (\text{flüssige Phase}) \quad (14a)$$

angesetzt wird.

Die berechneten Exponenten stehen in scheinbarem Widerspruch zu den in [14] vorhergesagten von etwa 0.65. Zu beachten ist jedoch, daß dort der Exponent  $\varphi$  nur aus dem Exponenten für den kritischen Anteil  $\lambda_c$  in der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda = \lambda_0 + \lambda_c$  und dem Exponenten für  $c_p$  berechnet wurde. Die hier dargestellten Ergebnisse stellen jedoch Messungen der Temperaturleitfähigkeit  $a$  dar, in die sowohl der Untergrundterm  $\lambda_0$  als auch  $\lambda_c$  eingehen.

Sämtliche Meßwerte der Temperaturleitfähigkeit aller drei reinen Fluide und der zugehörigen binären Gemische sind in den Bildern 9 bis 11 getrennt nach den verschie-



**Bild 11 a und b.** Temperaturleitfähigkeit der kritischen Isochore. **a** CO<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub>, **b** R23-SF<sub>6</sub>

denen Zustandslinien Gasphase, flüssige Phase und kritische Isochore dargestellt. Eine detaillierte Aufstellung der Werte findet sich in [7], hier sind nur die Koeffizienten der Ausgleichsfunktionen nach Gln. (14) und (14a) in Tabelle 2 dargestellt. Daraus ist zu erkennen, daß der Faktor  $a_0$  und der Exponent  $\varphi$  bzw.  $\varphi_0$  und  $\varphi_1$  für alle reinen Stoffe und binären Gemische nahezu einheitliche Werte annehmen.

5.2 Dichte

Der Verlauf der reduzierten Dichte  $\varrho/\varrho_c$  über der Temperatur, berechnet aus der Lorentz-Lorenz-Beziehung Gl. (11), ist in Bild 12 für alle untersuchten reinen Fluide und Gemische dargestellt. Für den sogenannten „rektilinearen Durchmesser“ gilt nach der Cailletet-Mathiaschen Regel die Geradengleichung

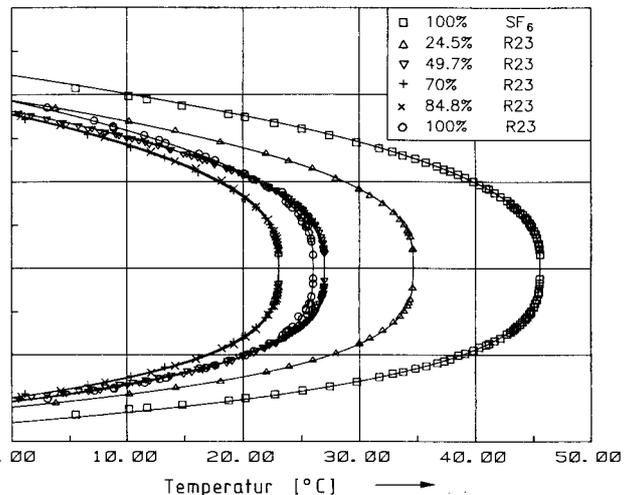
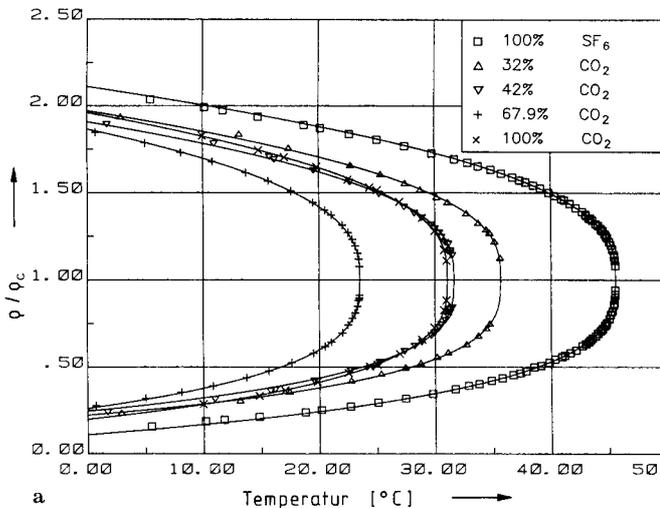
$$(\varrho' + \varrho'')/(2 \varrho_c) = 1 + A \cdot \tau. \tag{15}$$

Die Steigungen  $A$  sind in Tabelle 3 aufgeführt. Die Dichtedifferenz sollte nach den „scaling laws“ wieder einem Potenzansatz

$$(\varrho' - \varrho'')/\varrho_c = B \cdot \tau^\beta \tag{16}$$

genügen. Die doppellogarithmische Darstellung in Bild 13 bestätigt diese Annahme.

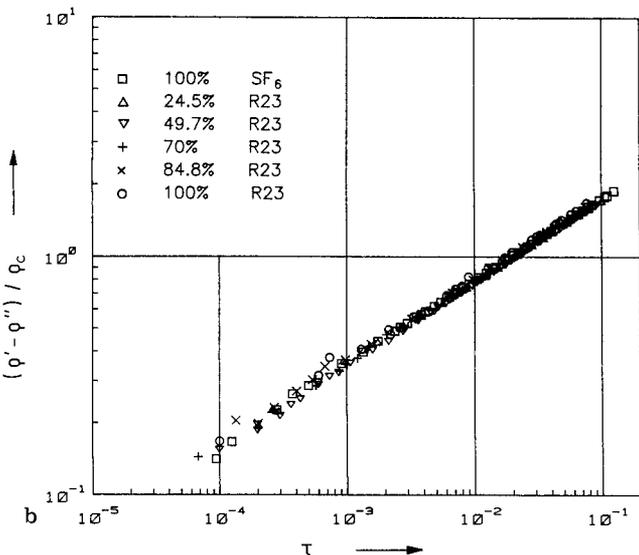
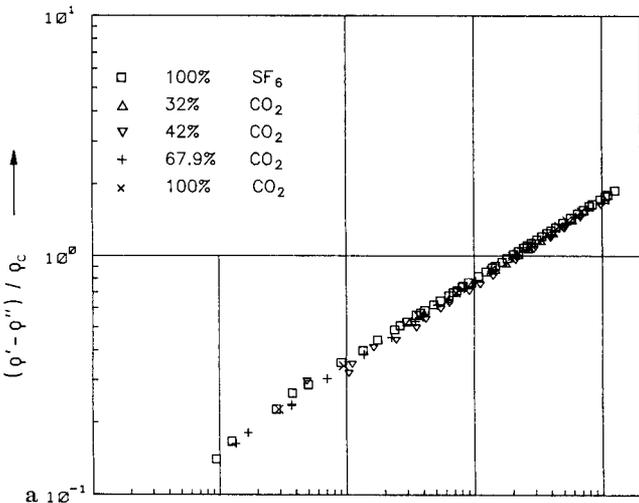
Die numerische Auswertung ergibt Zahlenwerte für  $B$  und  $\beta$ , wie sie in Tabelle 3 zusammengestellt sind. Es ist leicht zu erkennen, daß die Werte für alle reinen Substanzen und binären Gemische etwa gleich groß sind, was die Richtigkeit der Universalitätshypothese bestätigt. Zudem liegen die Ergebnisse innerhalb des Bereiches, der bereits von anderen Autoren gemessen wurde [15].



**Bild 12 a und b.** Reduzierte Dichte der Gasphase und der flüssigen Phase. **a** CO<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub>, **b** R23-SF<sub>6</sub>

**Tabelle 2.** Koeffizienten der an die Meßreihen angepaßten Gln. (14) und (14a)

	gasförmige Phase		kritische Isochore		flüssige Phase		
	$a_0$ [10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /s]	$\varphi$	$a_0$ [10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /s]	$\varphi$	$a_0$ [10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /s]	$\varphi_0$	$\varphi_1$
100% SF <sub>6</sub>	0,727	0,884	0,224	0,852	1,08	0,933	5,92
32% CO <sub>2</sub>	0,600	0,858	0,147	0,771	0,265	0,708	2,28
42% CO <sub>2</sub>	0,620	0,889	0,128	0,741	0,484	0,849	3,41
67,9% CO <sub>2</sub>	0,696	0,892	0,139	0,740	1,01	0,951	5,59
100% CO <sub>2</sub>	0,618	0,848	0,176	0,791	0,847	0,901	4,09
24,5 R23	0,602	0,865	0,157	0,806	0,680	0,887	5,13
49,7% R23	0,633	0,883	0,175	0,838	0,803	0,922	5,15
70% R23	0,629	0,874	0,148	0,786	0,659	0,880	4,24
84,8% R23	0,547	0,832	0,147	0,770	0,484	0,813	3,10
100% R23	0,616	0,859	0,178	0,804	0,744	0,890	3,62



**Bild 13 a und b.** Reduzierte Dichtedifferenz längs der Sättigungslinie. **a** CO<sub>2</sub>-SF<sub>6</sub>, **b** R23-SF<sub>6</sub>

**Tabelle 3.** Koeffizienten der an die Meßreihen angepaßten Gln. (15) und (16)

	<i>A</i>	<i>B</i>	$\beta$
100% SF <sub>6</sub>	0,769	3,94	0,348
42% CO <sub>2</sub>	0,837	3,64	0,339
42% CO <sub>2</sub>	0,737	3,61	0,342
67,9% CO <sub>2</sub>	0,810	3,95	0,355
100% CO <sub>2</sub>	0,778	3,92	0,350
24,5% R23	0,733	3,72	0,340
49,7% R23	0,769	3,89	0,350
70% R23	0,898	4,00	0,351
84,8% R23	0,929	3,89	0,339
100% R23	1,11	4,00	0,342

### 6 Zusammenfassung

Die dynamische Lichtstreuung ist eine geeignete Methode, um die Temperaturleitfähigkeit von reinen Fluiden und binären Gemischen zu bestimmen. Obwohl das klassische Anwendungsgebiet wegen der hohen Streulichtintensität die unmittelbare Nähe des kritischen Punktes ist, wurde gezeigt, daß mit größeren Laserleistungen, kleineren Streuwinkeln und einer verbesserten Optik Messungen in einem erweiterten Zustandsgebiet möglich sind. Die größten Vorteile des Verfahrens bilden dabei seine Schnelligkeit, das Vorliegen der Probe im Gleichgewichtszustand und die relativ einfache Auswertung ohne Notwendigkeit einer Eichung.

Der Vergleich der Messungen an Kohlendioxid mit bekannten Werten aus der Literatur zeigt hervorragende Übereinstimmung auch mit Meßwerten von Autoren, die mit anderen Verfahren arbeiten.

Als Ergebnisse wurden die Temperaturleitfähigkeiten von drei reinen Substanzen und sieben binären Gemischen längs der kritischen Isochoren und der Sättigungslinie in beiden Phasen gewonnen. Außerdem wurden aus

den gemessenen Brechungsindizes die Dichten in beiden Phasen mit der Lorentz-Lorenz-Beziehung errechnet. Es ließen sich sowohl die Temperaturleitfähigkeiten als auch die Dichtedifferenz durch einfache Potenzansätze beschreiben, wobei die Exponenten sowohl für die reinen Fluide als auch für die binären Gemische einheitliche Werte annehmen, wie es die Universalitätshypothese fordert.

## Literatur

1. Berne, B. J.; Pecora, R.: *Dynamic Light Scattering*. New York, London, Sydney, Toronto: Wiley 1976
2. Cummins, H. Z.; Pike, E. R.: *Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy*. New York, London: Plenum Press 1974
3. Cummins, H. Z.; Pike, E. R.: *Photon Correlation Spectroscopy and Velocimetry*. New York, London: Plenum Press 1977
4. Onsager, L.: Reciprocal Relations in Irreversible Processes I u. II. *Phys. Rev.* 37 (1931) 405–426 u. 38 (1931) 2265–2279
5. White, J. A.; Maccabee, B. S.: Temperature Dependence of Critical Opalescence in Carbon Dioxide. *Phys. Rev. Lett.* 26 (1971) 1468–1471
6. Rathjen, W.; Straub, J.: Surface Tension and Refractive Index of Six Refrigerants from Triple Point up to the Critical Point. *Proc. of the 7th Symp. on the Thermophysical Properties (1977)* 839–850 u. Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von reinen Kältemitteln vom Tripelpunkt bis zum kritischen Punkt. *Wärme-Stoffübertr.* 14 (1980) 59–73
7. Reile, E.: Messung der Temperaturleitfähigkeit reiner Fluide und binärer Gemische mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung in der weiteren Umgebung des kritischen Punktes. Diss., TU München 1981
8. Becker, H.; Grigull, U.: Messung der Temperatur- und der Wärmeleitfähigkeit von Kohlendioxid im kritischen Gebiet mittels holographischer Interferometrie. *Wärme-Stoffübertr.* 11 (1978) 9–28
9. Swinney, H. L.; Cummins, H. Z.: Thermal Diffusivity of CO<sub>2</sub> in the Critical Region. *Phys. Rev.* 171 (1968) 152–160
10. Seigel, L.; Wilcox, L. R.: Hydrostatic Corrections to the Rayleigh Linewidth in the Critical Region. *Am. Phys. Soc.* 12 (1967) 525
11. Landolt-Börnstein: *Zahlenwerte und Funktionen IV. Band; 4. Teil*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1967
12. Domb, C.; Green, M. S.: *Phase Transitions and Critical Phenomena*. London: Academic Press 1972
13. Sengers, J. V.: *Transport Properties of Fluids Near Critical Points*. Technical Report 71-074: Univ. of Maryland 1970
14. Sengers, J. V.; Keyes, P. H.: Scaling of the Thermal Conductivity Near the Gas-Liquid Critical Point. *Phys. Rev. Lett.* 26 (1971) 70–73
15. Straub, J.: *Kritische Phänomene in Fluiden*. Habil., TU München 1977

Dipl.-Ing. P. Jany  
 Prof. Dr.-Ing. habil. J. Straub  
 Lehrstuhl A für Thermodynamik  
 Technische Universität München  
 Arcisstr. 21  
 D-8000 München 2

Dr.-Ing. E. Reile  
 Motoren- und Turbinen-Union München GmbH  
 Dachauer Str. 665  
 D-8000 München 50

Eingegangen am 25. 6. 1983