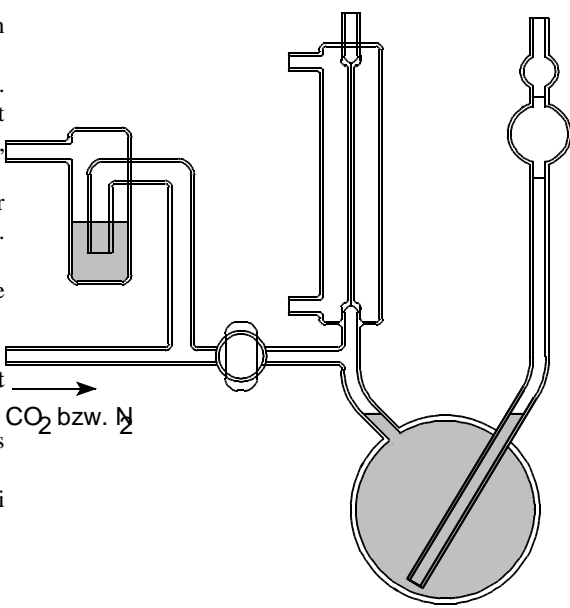


23. Mai 2000	Physikalisch-Chemisches Praktikum		Versuch Nr. 7
Thema:	Viskosität von Gasen		
Aufgabenstellung:	Ermittlung der Viskosität, der Sutherlandkonstanten und des Wirkungsquerschnittes von N ₂ und CO ₂		
Material:	Messapparatur aus Glas, Blasenähler, Thermostat, Stativmaterial, Stoppuhr, 1 Thermometer 0 - 100 °C (0,1 °C-Teilung)		
Substanzen:	Kohlendioxyd und Stickstoff aus der Druckgasflasche		
Ablauf:	<ol style="list-style-type: none"> 1: Kühlwasser für den Thermostaten aufdrehen. Thermostaten einschalten und auf ca. 25 °C einstellen, Rundkolben vollständig mit Wasser füllen (vgl. Skizze). 2: Gashahn schließen. Gaszuführungsschlauch für Stickstoff anschließen. Ausgangsventil am Druckminderer schließen. 3: Hauptventil an der Druckgasflasche öffnen. Knebel am Druckminderer im Uhrzeigersinn (von unten gesehen) so weit drehen, bis sich das Sekundärmanometer vom Anschlag gelöst hat. Ausgangsventil am Druckminderer so weit öffnen, bis am Blubbermanometer etwa 2 Blasen pro Sekunde entstehen. 4: Gashahn öffnen. Ausgleichsöffnung des Blubbermanometers mit dem Daumen verschließen und Flüssigkeit bis zur Mitte der oberen Kugel drücken. Gashahn schließen. Warten, bis der Flüssigkeitsspiegel die untere Kugel verlassen hat. Zum Spülen der Kapillaren 4. mehrmals wiederholen. 5: Zeit für das Auslaufen (d.h. zwischen den beiden Marken über und unter der Kugel) mehrmals stoppen (Technik wie 4.). 6: Messtemperatur auf den nächsten Wert stellen. 7: Die Auslaufzeit ist für N₂ von 25°C bis 85°C in Abständen von 10°C zu bestimmen. Für CO₂ wird die Auslaufzeit von 85°C bis 25°C ebenfalls in Schritten von 10°C bestimmt. 8: Da der Thermostat nur langsam abkühlt, ist bei den Messungen an Kohlendioxyd jeweils ein Teil des Thermostatinhalts gegen kaltes Wasser auszutauschen. Alle Messergebnisse werden auf den Literaturwert der Viskosität von CO₂ bei 25 °C (1,483*10⁻⁵ Pas) bezogen. Bei der Auswertung ist zu berücksichtigen, daß sich das Gas vor der Kapillaren erwärmt. 		
Lernziel: <ul style="list-style-type: none"> - Mechanismus der inneren Reibung bei Gasen - kinetische Gastheorie - Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Gasen 	Diskussionspunkte: <ul style="list-style-type: none"> - Unterschiede zur Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten - Ideales Verhalten der Gase - Auswirkung der Gaserwärmung vor der Kapillaren 	Auswertung: <ul style="list-style-type: none"> - Korrektur der aus den Zeitmessungen ermittelten Viskositäten - Temperaturabhängigkeit der Viskosität - Wirkungsquerschnitt und Sutherlandkonstante für N₂ und CO₂ - Aus der gemessenen Länge der Kapillaren sind der Kapillarradius, die mittlere Strömungsgeschwindigkeit für N₂ bei 25 °C und die Reynoldszahl zu betimmen 	

Theorie zu Versuch Nr. 7:

Viskosität von Gasen

Die Geschwindigkeit der Strömung von Gasen durch Rohre hat einen Maximalwert in der Rohrachse (z -Achse in **Abb.1**) und ist wegen der Adhäsion des Gases an der Rohrwand null. Neben dem Gradienten des Drucks p in z -Richtung, der als treibende Kraft der Strömung angesehen werden kann, bildet sich daher ein Gradient der Geschwindigkeit w_z in einer zur Strömung senkrechten Richtung aus (z.B. x -Richtung in **Abb.1**). Bezeichnet man die Masse der Teilchen, aus denen das Gas besteht, mit m und die Teilchendichte im Gas mit N_v , so kann man eine Teilchenimpulsdichte durch das Produkt

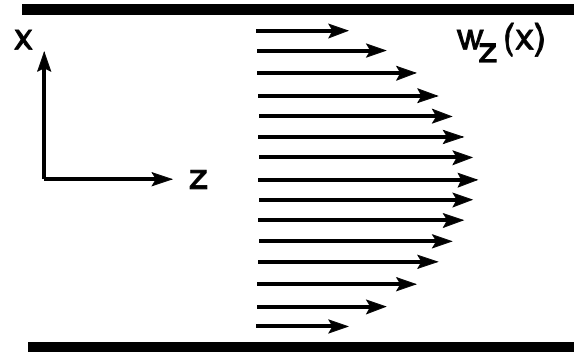


Abb. 1: Geschwindigkeitsprofil einer Strömung im Rohr.

$$\theta = N_v m w_z \quad (1)$$

ausdrücken. Geht man zunächst davon aus, daß Impulsübertragung in x -Richtung nur durch Molekülstöße, im Mittel also auf einer Strecke von der Größe der mittleren freien Weglänge λ bewirkt werden kann, so kann man sich das strömende Gas aus zylindrischen Schichten der Dicke λ aufgebaut denken, in denen die Moleküle jeweils den gleichen Impuls haben. Bezogen auf eine gegebene Schicht mit der Impulsdichte θ_0 haben benachbarte Schichten dann Impulsdichten, die sich durch

$$\theta_- = \theta_0 - \lambda \frac{d\theta}{dx} \quad \text{und} \quad \theta_+ = \theta_0 + \lambda \frac{d\theta}{dx} \quad (2)$$

ausdrücken lassen. Im Mittel bewegt sich $1/6$ der Teilchen in $(+)$ - x -Richtung mit der mittleren Geschwindigkeit

$$\bar{w} = \sqrt{\frac{8 k T}{\pi m}} \quad (3)$$

(k ist die Boltzmann-Konstante und T die absolute Temperatur). In dieser Richtung findet ein Impulstransport der Größe

$$j = \frac{1}{6} \bar{w} (\theta_+ - \theta_-) = \frac{1}{3} \bar{w} \lambda N_v m \frac{d w_z}{d x} \stackrel{(!)}{=} \eta \frac{d w_z}{d x} \quad (4)$$

statt; η wird als Viskositätskoeffizient des Gases bezeichnet. Berücksichtigt man die Verteilung von Richtung und Größe der Molekülgeschwindigkeit, so erhält man die genauere gaskinetische Beziehung [1]

$$\eta = \frac{5 \pi}{32} \bar{w} \lambda N_V m \quad (5)$$

Ist A die Fläche der betrachteten Gasschicht, so definiert das Produkt

$$F = j A = \eta A \frac{d w_z}{d x} \quad (6)$$

eine Kraft, die innere Reibungskraft genannt wird; (6) wird als Newtonsches Gesetz der inneren Reibung bezeichnet.

Zur experimentellen Ermittlung von η wird allgemein die Volumengeschwindigkeit \dot{V} eines laminar strömenden Fluids (Gas oder Flüssigkeit) gemessen. Ist t die Zeit, während der ein Volumen V des Fluids unter der Wirkung einer Druckdifferenz ($p_1 - p_2$) durch ein zylindrisches Rohr gegebener Abmessungen - Länge l und Radius R - strömt, so ist

$$\dot{V} = \frac{V}{t} = \frac{\pi R^4}{8 l \eta} (p_1 - p_2) \quad (7)$$

("Hagen-Poiseuille-Gesetz", Herleitung s. Versuch 4).

Bei der Anwendung dieser Beziehung auf Gase muß die Druckabhängigkeit des Volumens berücksichtigt werden, das sich in (7) auf einen mittleren Druck $\bar{p} = (p_1 + p_2) / 2$ bezieht. Wenn V beim Druck p gemessen wird, geht der Faktor \bar{p} / p in die rechte Seite von (7) ein, und man erhält

$$\eta = \frac{\pi R^4 t}{16 l V} \frac{p_1^2 - p_2^2}{p} \quad (8)$$

Bei der vorhandenen Apparatur muß darüber hinaus berücksichtigt werden, daß die Viskosität η als Relativwert zur Basis der angegebenen Viskosität von Kohendioxid bei 25 °C ($\eta = 1.48 \cdot 10^{-5}$ Pas) bestimmt wird. Da sich das Gas vor der Kapillaren erwärmt, genügt es nicht, das Verhältnis der Durchflußzeiten mit dem der Viskositäten gleichzusetzen. Aufgrund der mit der Erwärmung verbundenen Expansion des Gases muß zusätzlich das Durchflußvolumen entsprechend korrigiert werden. Daher muß das Verhältnis der Durchflußzeiten mit dem Verhältnis der Gasdichten bei den unterschiedlichen Temperaturen multipliziert werden oder, näherungsweise, unter der Annahme idealen Verhaltens, mit dem Temperaturverhältnis für die Berechnung der Viskosität von Stickstoff bei 25°C. Damit ergibt sich folgende Umrechnung-

gleichung

$$\eta(X, T_2) = \eta(X, T_1) \cdot \frac{t(T_2)}{t(T_1)} \cdot \frac{\varrho(X, T_2)}{\varrho(X, T_1)} \quad (9)$$

$$\eta(N_2, T_2) = \eta(CO_2, 298,15K) \cdot \frac{t(N_2, T_2)}{t(CO_2, 298,15K)} \cdot \frac{298,15K}{T_2}$$

Die Viskosität hängt nach (3) und (5) von der Temperatur ab. Das in (5) vorkommende Produkt

$$\lambda N_V = \frac{1}{\sigma \sqrt{2}} \quad (10)$$

ist nach der kinetischen Gastheorie ein Maß für den Stoßquerschnitt σ der Gasmoleküle, die als starre Kugeln mit Radien r_1 und r_2 aufgefaßt werden (im Einkomponentensystem ist $r_1 = r_2$, d.h.

$$\sigma = \pi (r_1 + r_2)^2 = \pi r_s^2 \quad (11)$$

Man könnte daher annehmen, daß σ konstant, die freie Weglänge unabhängig von der Temperatur und die Viskosität proportional zu \sqrt{T} ist, was jedoch nur in grober Näherung zutrifft. Berücksichtigt man nämlich die intermolekulare Anziehung zwischen den Molekülen, so erweist sich σ ebenfalls als temperaturabhängig: hohe Geschwindigkeiten der Gasmoleküle führen mit geringerer Wahrscheinlichkeit zu einem Zusammenstoß bzw. zu einer Impulsübertragung als niedrige.

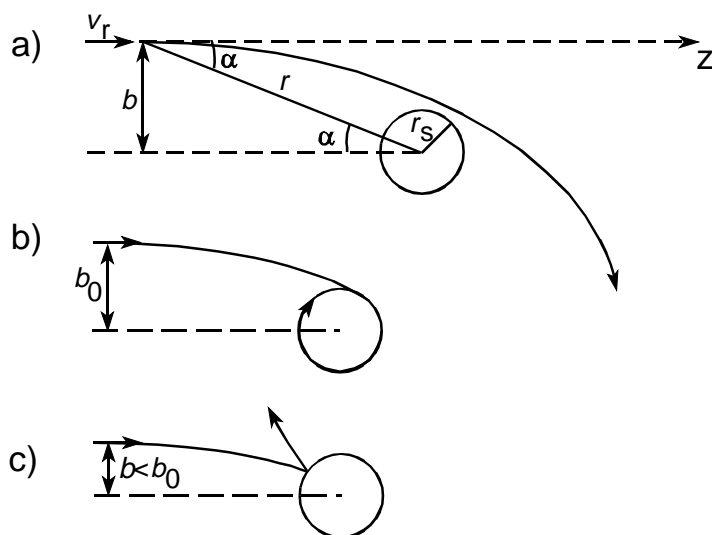


Abb. 2: Relativbewegung von Molekülen für verschiedene Werte des Stoßparameters b .
 a) $b > b_0$
 b) $b = b_0$ (kritischer Wert des Stoßparameters)
 c) $b < b_0$.

erweist sich σ ebenfalls als temperaturabhängig: hohe Geschwindigkeiten der Gasmoleküle führen mit geringerer Wahrscheinlichkeit zu einem Zusammenstoß bzw. zu einer Impulsübertragung als niedrige.

Zur Illustration betrachten wir ein Molekül, das sich mit der Geschwindigkeit v_r in einer vorgegebenen Richtung bewegt (z -Richtung in **Abb. 2a**).

Ordnet man einem zweiten Molekül den Stoßradius r_s und die Geschwindigkeit 0 zu, so muß das sich bewegende Molekül als punktförmig beschrieben werden und v_r gewinnt die Bedeutung einer mittleren Relativgeschwindigkeit

wobei μ die reduzierte Masse der beiden Moleküle bezeichnet (im Einkomponentensystem ist $\mu = m/2$). Bei der Bewegung ändert sich sowohl der Abstand r zwischen den beiden Molekülen als auch der Winkel α , den der Vektor \vec{r} mit der z -Richtung einschließt. Intermolekulare Wechselwirkung, die sich stets durch eine potentielle Energie $\varepsilon_p(r)$ beschreiben läßt, bewirkt außerdem eine Änderung der Bewegungsrichtung, die von dem sogenannten Stoßparameter b abhängt und insgesamt zu einem Drehimpuls $\mu r^2 d\alpha / dt$ führt. Für große r ist $v_r = -dr/dt$ und daher ist für ein festes b

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = \left(\frac{d \sin \alpha}{dt} \right) = \frac{d}{dt} \left(\frac{b}{r} \right) = - \frac{b}{r^2} \frac{dr}{dt} = \frac{b}{r^2} v_r \quad (12)$$

Wegen Erhaltung des Drehimpulses hat

$$\mu r^2 \frac{d\alpha}{dt} = \mu b v_r \quad (13)$$

einen konstanten Zahlenwert; außerdem muß

$$\frac{1}{2} \mu \left[r^2 \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)^2 + \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 \right] + \varepsilon_p(r) = \frac{1}{2} \mu v_r^2 \quad (14)$$

konstant sein (Energieerhaltungssatz); die kinetische Energie setzt sich hierbei aus Beiträgen der Tangential- und der Radial-Bewegung zusammen.

Für einen bestimmten kritischen Wert b_0 des Stoßparameters, der dem Berührungsabstand r_s der harten Kugeln entspricht, führt die Ablenkung dazu, daß die beiden Moleküle um einen gemeinsamen Schwerpunkt kreisen (s. **Abb. 2b**). In diesem Fall ist $dr/dt = 0$ und aus (14) und (15) ergibt sich

$$\frac{1}{2} \mu \left(\frac{b_0 v_r}{r_s} \right)^2 + \varepsilon_p(r_s) = \frac{1}{2} \mu v_r^2 \quad (15)$$

Wegen (12) folgt daraus

$$b_0^2 = r_s^2 \left[1 - \frac{\pi \varepsilon_p(r_s)}{4 k T} \right] \quad (16)$$

und da $\varepsilon_p(r_s)$ eine negative Größe ist, hat der Ausdruck

$$C = - \frac{\pi \varepsilon_p(r_s)}{4 k} \quad (17)$$

("Sutherland-Konstante") einen positiven Zahlenwert. Wegen der intermolekularen Anziehung geht daher die temperaturabhängige Größe [2, 3]

$$\sigma = \pi b_0^2 = \pi r_s^2 \left(1 + \frac{C}{T} \right) \quad (18)$$

in die mittlere freie Weglänge ein, und wegen (3) und (5) ist

$$\eta = \frac{5 \pi}{16 \sigma} \sqrt{\frac{m k T}{\pi}} \quad (19)$$

Experimentell bestimmte Werte der Größe \sqrt{T}/η sind daher eine lineare Funktion von $1/T$:

$$\frac{\sqrt{T}}{\eta} = \frac{16 r_s^2}{5} \sqrt{\frac{\pi}{m k}} \left(1 + \frac{c}{T} \right) = K + \frac{K C}{T} \quad (20)$$

$$\text{mit } K = \frac{16 r_s^2}{5} \sqrt{\frac{\pi}{m k}}$$

Die Sutherlandkonstante ergibt sich damit aus dem Quotienten aus Steigung und Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden durch die Meßwerte, und der Radius r_s kann aus dem Achsenabschnitt und der Molekülmasse errechnet werden.

Anhang I: Anmerkungen zur Reynolds-Zahl [4]

Voraussetzung für die Messung der Gasviskosität mit dünnen Kapillaren ist die laminare Strömungsform. Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten und niedrigen Viskositäten ist jedoch ein Übergang zu turbulenten Strömungen zu überprüfen um die Signifikanz der Meßergebnisse zu gewährleisten.

Der laminare und der turbulente Zustand einer Strömung sind jeweils unter verschiedenen Bedingungen stabil. Ob eine laminare Strömung turbulent wird hängt davon ab, ob der Trägheitseinfluß $1/2 \rho v^2$ oder der Reibungseinfluß $\eta v/r$ überwiegt. Das Verhältnis dieser beiden Faktoren ist die Reynolds-Zahl, die bei Rohrströmungen nach

$$Re = \frac{\rho v r}{\eta} \quad (21)$$

berechnet werden kann, wobei ρ die Dichte des Fluids, v die Strömungsgeschwindigkeit, r der Rohrradius (allgemein eine charakteristische Größe der Strömung mit der Dimension einer Länge) und η die Viskosität des Fluids bezeichnet. Die Reynolds-Zahl ist eine dimensionslose Kennzahl der Strömung und muß jeweils für die aktuellen Parameter der Strömung berechnet werden, im vorliegenden Versuch also sowohl für Stickstoff als auch für Kohlendioxid und auch für jede Messtemperatur, da diese Parameter direkt in die Berechnung eingehen. Bei Rohrströmungen findet der Übergang von laminaren zu turbulenten Strömungen im Bereich von $Re = [1000, 2000]$ statt, d.h. bei $Re < 1000$ kann von einer laminaren Strömung ausgegangen werden, während für $Re > 2000$ dagegen turbulente Strömungen anzunehmen sind. Im Übergangsbereich spielen zusätzliche Faktoren wie die Rohrrauigkeit und das Wandmaterial eine entscheidende Rolle.

Anhang II: Zahlenwerte zum Versuch

Dichte von CO₂ zwischen 20 und 90 °C [5]:

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	20	30	40		60	70	80	90
$\rho / \text{g/l}$	1,8807	1,8153	1,7545	1,6444	1,5944	1,5474	1,5032	1,4614

Dichte von N₂ zwischen 290 und 375 K [6]:

ϑ / K	290	300	310	320	330	340	350	375
$\rho / \text{g/l}$	1,1623	1,1233	1,0871	1,0531	1,0210	0,9911	0,9625	0,8985

Literatur

- [1] J.O.Hirschfelder, C.F.Curtiss, R.B.Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids", S. 527, J.Wiley, New York 1954.
- [2] G.Wedler "Lehrbuch der physikalischen Chemie", S. 691ff, Verlag Chemie, Weinheim 1985.
- [3] loc.cit. [1], S. 550.
- [4] C. Gerthsen, H. Vogel, Physik, 17. Auflage, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest 1993, S. 106f.
- [5] U. Sievers, Die thermodynamischen Eigenschaften von Kohlendioxid, Fortschritt-Berichte der VDI Zeitschriften, Reihe 6: Energietechnik, Wärmetechnik, VDI Verlag GmbH Düsseldorf, 1984, S. 44. (S40 UNH 2158).
- [6] N. B. Vargaftik, Handbook of Physical Properties of Liquids and Gases, Pure Substances and Mixtures, 2nd Ed., Springer Verlag Berlin, Heidelberg, Paris, New York, Tokyo, London, 1983, S. 434. (S40 UNH 1306 (2)).