

U/286

Pančenkov, G.M.

ZUR BERECHNUNG DER ABSOLUTEN VISKOSITÄTSWERTE VON FLÜSSIGKEITEN

Deutsche Vollübersetzung aus:

Doklady. Akademiya nauk SSSR. Fizičeskaja Chimija.
Moskva, 63(1948), Nr. 6, S. 701 - 703.

Russ.: К ВОПРОСУ О РАСЧЕТАХ АБСОЛЮТНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ВЯЗКОСТЕЙ
ЖИДКОСТЕЙ

K voprosu o rasčetach absoljutnych značeniij
vjazkosti židkosteij

Die von mir 1945 im Entwurf vorgelegte Theorie der Viskosität von Flüssigkeiten [1 - 7] ermöglicht eine Gleichung über die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten. Zu dieser Gleichung gehören Parameter, die die physikalischen Eigenschaften der Moleküle wiedergeben. Sie lautet folgendermaßen:

$$\eta = 3\sqrt{6R} \sqrt{\omega^2 / N_0 M^{-1} \rho^{4/3} T^{1/2} e^{\epsilon/RT} (1 - e^{-\epsilon/RT})^2}, \quad (1)$$

wobei η die absolute Viskosität der Flüssigkeit, R die universelle Gaskonstante, ω das Eigenvolumen eines Grammol der Moleküle, N_0 die Loschmidtzahl, M das Molekulargewicht der Flüssigkeit, ρ die Dichte der Flüssigkeit, T die absolute Temperatur und ϵ die Bindungsenergie der Flüssigkeitsmoleküle, berechnet aus der inneren latenten Verdampfungswärme, bedeuten.

Für ein Molekül mit Kugelsymmetrie ist

$$\omega = \frac{4}{3} \pi N_0 r^3, \quad (2)$$

mit dem Radius r des Moleküls.

Übersetzungsstelle
der Universitätsbibliothek Stuttgart

Wir setzen (2) in (1) ein und erhalten:

$$\eta = 3\sqrt{6R} \left(\frac{4}{3}\pi\right)^{2/3} N_0^{1/3} r^2 M^{-2/3} \rho^{1/3} T^{1/3} e^{\epsilon/RT} (1 - e^{-\epsilon/RT})^2 \quad (3)$$

Die von der Art der Substanz unabhängigen Werte vereinigen wir in der Universalkonstante

$$\alpha = 3\sqrt{6R} \left(\frac{4}{3}\pi\right)^{2/3} N_0^{1/3} \quad (4)$$

Wir setzen (4) in (1) ein und ermitteln:

$$\eta = \alpha r^2 M^{-2/3} \rho^{1/3} T^{1/3} e^{\epsilon/RT} (1 - e^{-\epsilon/RT})^2 \quad (5)$$

Wenn man auf der Grundlage der Versuchsangaben für zwei Grenzpunkte des Temperaturintervalls die Konstanten α und ϵ bestimmt, dann kann man mit der Gleichung (5) die Werte der Viskosität im gesamten Temperaturintervall in guter Übereinstimmung mit dem Experiment ausrechnen. Für eine große Zahl von Flüssigkeiten unterschiedlichster Art wurden diese Berechnungen angestellt.

Infolgedessen erhält man unter bestimmten Annahmen aus dieser Gleichung eine Reihe von Gleichungen der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten, wie sie von zahlreichen Verfassern vorgestellt wurden.

Nimmt man z.B. an, daß $\epsilon \gg RT$ und vernachlässigt die Veränderung des Produkts $\rho^{1/3} T^{1/3}$ mit der Temperatur, dann erhält man die Gleichung, die erstmals Guzman vorgeschlagen und Ja.I. Frenkel' später theoretisch hergeleitet hat; unabhängig von ihm wurde sie auf andere Weise auch von Eyring und Ewell ermittelt:

$$\eta = c e^{\epsilon/RT}, \quad (6)$$

mit $c = \alpha r^2 M^{-2/3} \rho^{1/3} T^{1/3}$.

Setzt man $\alpha r^2 M^{-2/3} T^{1/3} = A$ konstant, vernachlässigt den Wert $e^{-\epsilon/RT}$ in den Klammern der Gleichung (5) und nimmt an, die potentielle Energie der Moleküle sei nach Van der Waals proportional $1/v$, dann kann Gleichung (5) folgendermaßen geschrieben werden:

$$\eta v^{1/3} = A e^{c/vT}, \quad (7)$$

d.h. man erhält die von Andrade ermittelte Gleichung.

Bei Berücksichtigung der Van-der-Waalschen Zustandsgleichung für Flüssigkeiten und der Gleichung Mac Leods für den Innendruck erhält man die bemerkenswerte Bačinskij-Gleichung:

$$\eta = \frac{c}{v - \omega}. \quad (8)$$

Berücksichtigt man die Veränderung der Dichte und der Bindungsenergie der Flüssigkeitsmoleküle mit dem Druck, kann man nach der von mir hergeleiteten Gleichung (5) die Viskosität von Flüssigkeiten bis zu einem Druck von 12 000 atm berechnen.

Diese Gleichung ließ sich auch auf die Berechnung der Viskosität flüssiger Gemische anwenden. Die Art der Abhängigkeit der Bindungsenergie der Moleküle von ihrem Anteil am Gemisch ließ die verschiedenen Kurvenverläufe Viskosität - Zusammensetzung erklären.

Neben den bereits genannten Fragen, die beantwortet werden konnten, trat noch ein anderes Problem auf: die Berechnung der absoluten Viskositätswerte.

Die Berechnung der absoluten Viskositätswerte wurde für Tetrachlorkohlenstoff und Benzol angestellt. Die Überprüfung dieser Berechnungen ergab, daß dabei ein und dieselbe arithmetische Fehlergröße bei der Bestimmung des Zahlenwertes der Universalkonstante α auftrat.¹⁾ Die Beseitigung dieser Fehlergröße führt dazu, daß die Konstante α um 31,98 mal größer ausfällt als angenommen. Dementsprechend größer sind die Zahlenwerte der Viskosität von Tetrachlorkohlenstoff und Benzol.

Somit ist die von mir abgeleitete Gleichung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeit bis auf den Multiplikator, den wir mit f_s bezeichnen, richtig. Deshalb muß Gleichung (5) folgendermaßen geschrieben werden:

$$\eta = \alpha r^2 M^{-1/2} \rho^{1/2} T^{1/2} f_s e^{\varepsilon/RT} (1 - e^{-\varepsilon/RT})^2. \quad (9)$$

1) Dieser Fehler ist in den Tab. 1 und 2 von [1], den Tab. 1, 2, 3 und 4 von [4] und in meinem Buch [7] enthalten.

Dabei tritt natürlich die Frage auf: welchen physikalischen Sinn hat der Multiplikator f_s ? Nach der Theorie wird dann von Flüssigkeitsschicht zu Flüssigkeitsschicht ein Impuls übertragen, wenn sich zwischen den Molekülen der zueinander in Bewegung befindlichen Flüssigkeitsschichten eine Bindung bildet. Für die Bildung einer Bindung ist nicht nur notwendig, daß die kinetische Energie des Moleküls geringer ist als die Bindungsenergie ϵ , sondern auch, daß die Moleküle in bestimmter Weise zueinander stehen. Deshalb muß in den Ausdruck für die Zahl der Zusammenstöße, welche die Zahl der übertragenen Impulsstöße von Flüssigkeitsschicht zur Flüssigkeitsschicht bestimmt, der sterische Multiplikator f_s hinzugenommen werden. Er ist auch jener Multiplikator, den wir in die Gleichung (5) hereingenommen haben.

Der sterische Multiplikator kann aus der Bestimmung der Entropieverminderung bei Bildung einer Bindung berechnet werden. Die Bindungsbildung kann man berechnen, wenn man die latente Verdampfungswärme und die Koordinationszahl der Flüssigkeit weiß.

Die Berechnung ergibt, daß der sterische Multiplikator bei Benzol gleich 0,034 und bei Tetrachlorkohlenstoff 0,032 ist.

Somit führt die Hinzunahme des sterischen Multiplikators dazu, daß die nach Gleichung (9) errechneten Viskositätswerte von Tetrachlorkohlenstoff und Benzol gut mit den Versuchsangaben übereinstimmen.

Durch die Hinzunahme des sterischen Multiplikators kann man mit gutem Erfolg die Viskosität von Flüssigkeit berechnen, und es zeigt sich somit ein Weg zur Berechnung der absoluten Viskositätswerte von Flüssigkeiten. Ausführlicher und anhand mehrerer Beispiele soll dies in einem gesonderten Aufsatz gezeigt werden.

Was die Herleitung von Gleichung (1) betrifft so ist sie in den wichtigsten Punkten richtig, obwohl auch hier Präzisierungen des Zahlenwertes von α notwendig sind. Die von mir bei der Herleitung eingeführte Bedingung, die Bindung zwischen den Molekülen komme nur dann zustande, wenn sie im Abstand $r > r_0$ voneinander entfernt sind, kann man durch eine weniger starre Bedingung ersetzen. Nähern sich die Moleküle auf einen Abstand $r < r_0$ an, dann wird der Abstand zwischen ihnen aufgrund des Verlustes eines Teils der Energie für die Schwingungsbewegungen gleich r_0 . Da der Abstand zwischen Molekülen mit größerem oder geringerem Gleichgewichtszustand gleichwertig ist, verdoppelt dies

den Zahlenwert von α . Dabei muß man jedoch berücksichtigen, daß die Bindung von Molekülen der einen Schicht mit Molekülen derselben Schicht nicht zu einer Übertragung einer Bewegungsmenge von Schicht zu Schicht führt. Wie man leicht erkennen kann, führt dies dazu, daß die Zahl der übertragenen Impulstöße in erster Näherung halb so groß ist wie die Zahl der Zusammenstöße. Folglich ändert sich bei Berücksichtigung dieser beiden Umstände der Zahlenwert von α nicht.

Die Berechnung der absoluten Viskositätswerte erscheint äußerst kompliziert. Vom Kompliziertheitsgrad her ist sie ähnlich der Berechnung der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten. Jene Tatsache aber, daß bereits die vorliegenden Berechnungen der Viskosität von Flüssigkeiten richtige Werte nicht nur dem Verlauf nach liefern, sondern (bei Berücksichtigung des sterischen Multiplikators) auch qualitativ mit dem Versuch übereinstimmende Werte ergeben, spricht für die Richtigkeit der physikalischen Konzeption, die der Theorie zugrundeliegt.

Daß es notwendig sei, den sterischen Multiplikator hereinzunehmen, wurde mir von Prof. N.I. Kobozev mitgeteilt, dem ich dafür aufrichtig danke.

Eingereicht vom
Akademie-Mitglied
P.A. Rebinder
am 30.10.1948

Redaktionseingang
30.10.1948

B e n u t z t e L i t e r a t u r

¹ Г. М. Панченков, ДАН, 50, 329 (1945); 51, 361-453 (1946); ЖФХ, 20, 811 (1946); 21, 187 (1947); Теория вязкости жидкостей, 1947.
47

1. pančenkov, G.M.: Zavisimost' vjazkosti čistych židkostej ot Temperatury.
In: Doklady. Akademija nauk SSSR. Fizičeskaja chimija. Moskva, 50 (1945), s. 329 - 332.
Dt.: Temperaturabhängigkeit der Viskosität reiner Flüssigkeiten.
- Übersetzung Nr 284 der Übersetzungsstelle der Universitätsbibliothek stuttgart.
2. pančenkov, G.M.: The relation between the viscosity of liquids and their pressure.
In: Comptes rendus (Doklady) de l'Académie des sciences de l'URSS. Moscou, 51 (1946), Nr 5, s. 365 - 368.

3. pančenkov, G.M.: The viscosity of liquid mixtures.
In: Comptes rendus (Doklady) de l'Académie des sciences de l'URSS.
Moscou, 51 (1946), Nr 6, S. 457 - 460.
4. pančenkov, G.M.: Zavisimost' vjazkosti čistych židkostej ot
temperaturey.
In: Žurnal fizičeskoj chimii. Moskva, 20 (1946), Nr 8, S. 811 -
bis 833.
<Temperaturabhängigkeit der Viskosität reiner Flüssigkeiten; engl.
Übersetzung nachgewiesen bei International Translations Centre,
Delft, Nr TT-286>
5. pančenkov, G.M.: Vjazkost' židkich smesej.
In: Žurnal fizičeskoj chimii. Moskva, 20 (1946), Nr 9, S. 1011
bis 1020.
Dt.: Viskosität flüssiger Gemische. - Übersetzung Nr 277 der
Übersetzungsstelle der Universitätsbibliothek Stuttgart.
6. pančenkov, G.M.: Zavisimost' vjazkosti židkostej ot davlenija.
In: Žurnal fizičeskoj chimii. Moskva, 21 (1947), Nr 2, S. 187
bis 195.
Dt.: Druckabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten. -
Übersetzung Nr 285 der Übersetzungsstelle der Universitäts-
bibliothek Stuttgart.
7. pančenkov, G. M.
Teorija vjazkosti židkostej.
/Moskva:/ Gosptechizdat, 1947.
<Theorie der Viskosität von Flüssigkeiten; russ.>

stuttgart, den 25. März 1986

übersetzt von

Ottmar Pertschi

(Ottmar pertschi)
Dipl.-Übersetzer