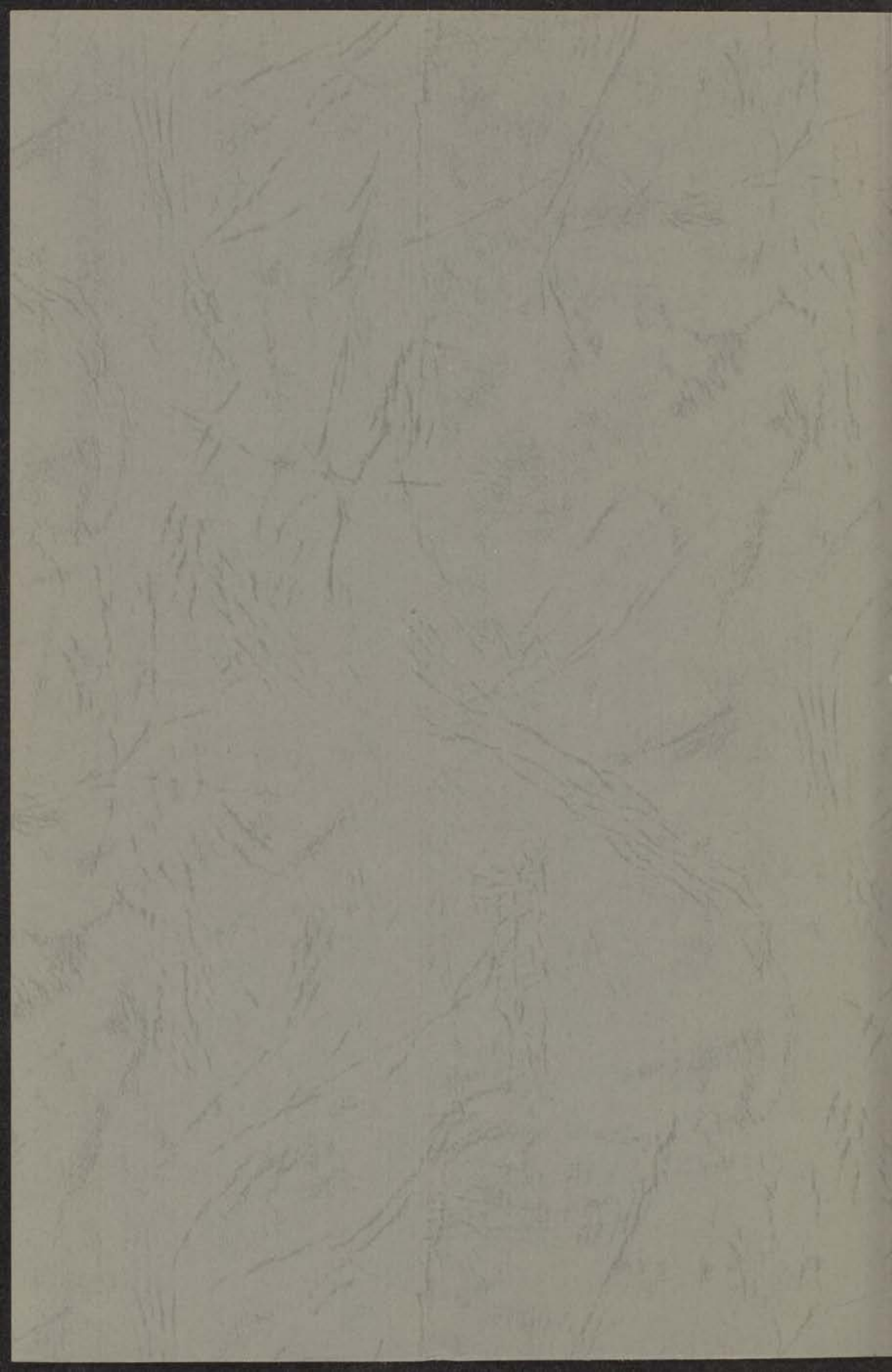


Lorentz

TRANSPORTVERSCHIJNSELEN
IN GASMENGSELS



A. O. RIETVELD



18 APR. 1961

TRANSPORTVERSCHIJNSELEN IN GASMENGSELS

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN
DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-
UNIVERSITEIT TE LEIDEN, OP GEZAG VAN DE RECTOR
MAGNIFICUS Mr. J. V. RIJPPERDA WIERDSMA, HOGLERAAR
IN DE FACULTEIT DER RECHTSGELEERDHEID, PUBLIEK TE
VERDEDIGEN OP WOENSDAG 19 APRIL 1961 TE 14 UUR

DOOR

ADRIAAN OTTO RIETVELD

GEBOREN TE ROTTERDAM IN 1928



DRUCO DRUKKERIJBEDRIJVEN - LEIDEN

kast dissertaties

Promotor: Prof. Dr. K. W. Taconis

Dit proefschrift is tot stand gekomen onder leiding van
Prof. Dr. A. Van Itterbeek



Van 1940 tot 1943 bezocht ik de Libanon R.S.S. (thans Troon) te Rotterdam waar de belangstelling voor de natuurkunde in mij werd gewekt door de bestude lessen van Dr G.J. van der Borg. In 1943 liet ik mij inschrijven aan de Leiden Universiteit.

Na het afleggen van het eindexamen in 1945 werd ik op het Koninklijk Nederlands Laboratorium ingedeeld bij de groep van Prof. Dr A. Van Nierbeek en door hem geplaatst bij het onderzoek van de transportverschijnselen met behulp van de gecombineerde methode. In 1951 verliet ik drie maanden het Instituut voor Lage Temperaturen en Technische Fysica van de Universiteit te Leiden, België. Het onderzoeksgedeelte in de natuurkunde, wetenschappelijke afdeling, werd opgeheven in 1952.

Na de vervulling van mijn dienstplicht als officier voor speciale diensten, werd ik in 1953 bij de F.O.N. groep voor natuurkundige problemen. Tegelijkertijd werd ik als leraar verbonden aan de Chr. Eensgezind "De Eerste" te Gouda, waar ik in datzelfde jaar tot onderdirecteur werd benoemd.

In het onderzoek werkte ik samen met Drs G.A. Velds, terwijl ik bij de F.O.N. groep werd geplaatst bij Dr J.J.W. Doolman.

In mijn levensloop heb ik steeds gevoeld, dat het mij leidde en ondersteunde. Altijd vond ik kracht door te vertrouwen op Hem, maar wie zijn daar niet?

Aan mijn ouders
Aan Harmien

Erweiterung Profils A. G. (unvollständig)

Die Profilschrift ist mit einem gelben oder roten Ton
Profils A. von H. H. H. H.

von H. H. H. H.
von H. H. H. H.

Van 1940 tot 1945 bezocht ik de Libanon H.B.S. (thans lyceum) te Rotterdam, waar de belangstelling voor de natuurkunde in mij werd gewekt door de boeiende lessen van Dr G.J. van den Berg. In 1945 liet ik mij inschrijven aan de Leidse Universiteit.

Na het afleggen van het candidaatsexamen A in 1949 werd ik op het Kamerlingh Onnes Laboratorium ingedeeld bij de groep van Prof. Dr A. Van Itterbeek en door hem geplaatst bij het onderzoek van de transportverschijnselen met behulp van de oscillerende schijf. In 1951 werkte ik drie maanden in het Instituut voor Lage Temperaturen en Technische Fysica van de Universiteit te Leuven, België. Het doctoraalexamen in de natuurkunde, met bijvak wiskunde, werd afgelegd in 1953.

Na de vervulling van mijn dienstplicht als officier voor speciale diensten, werd ik in 1955 bij de F.O.M. groep voor moleculfysica geplaatst. Tegelijkertijd werd ik als leraar verbonden aan de Chr. Kweekschool "De Driestar" te Gouda, waar ik in datzelfde jaar tot onderdirecteur werd benoemd.

In het onderzoek werkte ik samen met Drs C.A. Velds, terwijl de dagelijkse leiding van de F.O.M. groep berustte bij Dr J.J.M. Beenakker.

In mijn levensloop heb ik steeds gevoeld, dat God mij leidde en ondersteunde. Altijd vond ik kracht door te vertrouwen op Hem, naar Wie mijn dank uitgaat.

1. Inleiding	17
2. De theorie van de transportverschijnselen	19
3. Toepassing van de theorie	23
4. Experimentele resultaten	27
4.1. Afwijking van de Boltzmannvergelijking	27
4.2. Afwijking van de Boltzmannvergelijking II	27
4.3. Afwijking van de Boltzmannvergelijking III	27
4.4. Formules voor de transportverschijnselen	28
5. De thermodynamica	28
5.1. Definitie van de thermodynamische temperatuur en de thermodynamische druk	28
5.2. Formules voor de thermodynamische verhoudingen	28
5.3. Experimentele resultaten	28
5.4. Toepassing van de Boltzmannvergelijking	28

Van 1940 tot 1943 bezocht ik de Universiteit van Brussel (België) waar de belangrijkste voor de natuurkunde in mijn tijd was de theoretische fysica van Dr. A. van der Pol. In 1943 werd ik naar de Universiteit van Leiden (Nederland) overgeplaatst.

De belangrijkste van het onderzoek was de ontwikkeling van de kwantummechanica. In 1943 werd ik naar de Universiteit van Leiden (Nederland) overgeplaatst. In 1943 werd ik naar de Universiteit van Leiden (Nederland) overgeplaatst. In 1943 werd ik naar de Universiteit van Leiden (Nederland) overgeplaatst.

In de vervolg van mijn onderzoek als officier voor speciale diensten, werd ik in 1944 bij de F.O.S. groep voor natuurkundige experimenten. Tegelijkertijd werd ik als leraar verbonden aan de "De Oude" in Gouda, waar ik in hetzelfde jaar het onderzoek werd bevestigd.

In het onderzoek werd ik samen met Dr. C.A. Van der Pol, terwijl de belangrijke bijdrage van de F.O.S. groep bevestigd bij Dr. J.J.M. van der Pol.

In mijn leven heb ik steeds gevoeld dat God mij leidde en ondersteunde. Hij gaf mij de kracht door te vertrouwen op hem, naar wie mijn hart streeft.

I N H O U D

	blz.
HOOFDSTUK I. OVERZICHT VAN DE THEORIE.	9
1. Inleiding.	9
2. Theoretische berekening van de viscositeitscoëfficiënt.	10
2.1. Eenvoudige definitie van η .	10
2.2. Algemene definitie van η .	11
2.3. De flux tensor.	11
2.4. De verdelingsfunctie.	12
2.5. De formule voor de viscositeit van een enkelvoudig gas.	14
2.6. De formule voor de viscositeit van een gasmengsel.	16
3. Afhangelijkheid van het molecuulmodel.	17
3.1. Botsingsintegralen als functie van T^* .	17
3.2. Het Lennard - Jones 12-6 model.	17
3.3. De geldigheid van het 12-6 model.	19
3.4. Andere molecuulmodellen.	19
4. Beperkingen van de theorie.	20
5. Quantummechanische invloeden.	21
5.1. Wijziging van de Boltzmann-vergelijking.	21
5.2. Wijziging van de botsingsintegralen Ω^{ls} .	21
5.3. Wijziging van A^* , B^* en C^* .	22
5.4. Formules voor de transportcoëfficiënten.	23
6. De thermodiffusie.	24
6.1. Definitie van de thermodiffusiecoëfficiënt en de thermodiffusieverhouding.	24
6.2. Formule voor de thermodiffusieverhouding.	25
6.3. Quantummechanische invloeden.	25
6.4. Bepaling van k_T uit de experimenten.	26

	blz.
HOOFDSTUK II. METHODE EN TOESTEL TER BEPALING VAN DE VIS-COSITEIT.	29
1. Verschillende methoden.	29
2. Absolute en relatieve metingen.	30
3. Het toestel.	30
4. Bereiding der gassen.	33
5. Het maken van de mengsels.	35
6. De werkwijze.	36
7. Bepaling van de temperatuur.	37
8. De druk van de mengsels.	37
9. Bepaling van de nuldemping.	38
10. Bepaling van het logaritmisch decrement.	38
11. De nauwkeurigheid.	40
HOOFDSTUK III. VERWERKING VAN DE EXPERIMENTELE RESULTATEN.	43
1. De indringdiepte.	43
2. De relatie tussen de viscositeit en het logaritmisch decrement.	44
3. De demping van het spiegeltje.	46
4. De viscositeit van het ijkgas.	47
5. Resultaten van He-A mengsels.	50
6. Resultaten van Ne-A mengsels.	53
7. Resultaten van He-Ne mengsels.	56
8. Resultaten van mengsels van waterstofisotopen H_2 , HD en D_2 .	58
9. Vergelijking van de meetresultaten onderling.	61
HOOFDSTUK IV. BESCHOUWING VAN DE RESULTATEN.	63
1. Berekening van η_{12} uit de experimentele gegevens.	63
2. Gereduceerde viscositeitscoëfficiënten.	65
3. Isotopenmengsels.	68
4. Samenvatting.	72
HOOFDSTUK V. ENKELE METINGEN VAN DE THERMODIFFUSIE.	74
1. Inleiding.	74
2. Het toestel.	74
3. De meetmethode en de nauwkeurigheid.	76
4. Resultaten van metingen aan H_2 -Ne, D_2 -Ne en He-Ne mengsels.	77
5. Theoretische berekeningen uitgaande van het 12-6 model.	80
6. De resultaten van het onderzoek van H_2 -He en H_2 - D_2 mengsels.	83

HOOFDSTUK I

OVERZICHT VAN DE THEORIE

1. Inleiding.

In de kinetische gastheorie wordt een gas beschouwd als deeltjes, moleculen, die voortdurend in beweging zijn. Deze deeltjes hebben een massa, een snelheid en dus een impuls en een bepaalde energie. Door hun beweging botsen de deeltjes voortdurend en deze botsingen worden beheerst door het krachtveld dat tussen de deeltjes bestaat.

Door een gradiënt in de gemiddelde snelheid der deeltjes aan te brengen (b.v. door op een bepaalde plaats een hoeveelheid van beweging toe te voeren) kan transport van impuls optreden t.g.v. de beweging en de botsingen der moleculen. De mate van overdracht wordt bepaald door de *viscositeit* of inwendige wrijving.

Een gradiënt in de temperatuur kan een transport van energie door de deeltjes doen ontstaan. Men spreekt dan van *warmtegeleiding*.

Heeft men te doen met een mengsel van gassen dan kan tenslotte een gradiënt in de concentratie aanleiding zijn tot een transport van massa in een bepaalde richting. Dit noemt men *diffusie*.

Diffusie kan echter ook ontstaan uit een temperatuurverschil in een gasmengsel. Dan spreekt men van *thermodiffusie*. Aangezien hierdoor een concentratiegradiënt ontstaat, zal de gewone diffusie de thermodiffusie in evenwicht brengen.

We hebben hierboven een aantal transportverschijnselen opgenoemd: viscositeit, warmtegeleiding, diffusie en thermodiffusie, welke verschijnselen sedert lange tijd een onderwerp van experimenteel onderzoek uitgemaakt hebben en dit nog doen. Tegelijkertijd tracht men door theoretische berekening deze verschijnselen met steeds groter nauwkeurigheid te bestuderen.

Dit proefschrift handelt over een experimenteel onderzoek van de viscositeit en van de thermodiffusie in verschillende gasmengsels, bij verschillende temperaturen. Na een beschouwing van de bestaande theorie in hoofdstuk I wordt in hoofdstuk II de experimentele methode der viscositeitsbepaling beschreven, gevolgd door een behandeling van de wijze van het verwerken der experimentele resultaten (hoofdstuk III) en de nadere interpretatie van deze laatste (hoofdstuk IV). In hoofdstuk V worden enkele metingen van de thermodiffusie besproken en nader beschouwd.

2. Theoretische berekening van de viscositeitscoëfficiënt.

2.1. Eenvoudige definitie van η .

Op eenvoudige wijze kan men de viscositeitscoëfficiënt (η) als volgt definiëren:

Stel dat zich tussen de platen in figuur I-1 een gas bevindt en dat men de onderste plaat een snelheid c in de x -richting geeft. Tengevolge van de botsingen met deze plaat zullen de deeltjes in een laag dicht hierboven een gemiddelde snelheid in de x -richting $\bar{v}_x = c$ krijgen, als er geen slip optreedt. Om dezelfde reden is de gemiddelde snelheid in de bovenste laag: $\bar{v}_x = 0$. Er blijkt een snelheidsgradiënt in de z -richting te zijn ontstaan: $d\bar{v}_x/dz = c/d$.

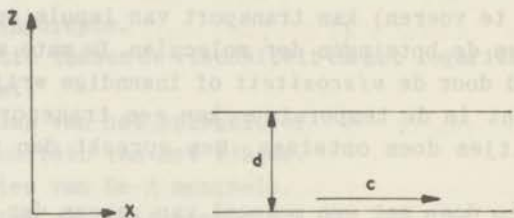


Fig. I-1

Een vaste en een bewegende plaat in een gas.

De verschillende lagen oefenen een schuifkracht op elkaar uit, welke evenredig zal zijn met het oppervlak en met de snelheidsgradiënt. De evenredigheidsconstante noemen we η en we definiëren:

$$K = - \eta O \frac{d\bar{v}_x}{dz}$$

Per eenheid van oppervlak is de schuifspanning:

$$k = - \eta \frac{d\bar{v}_x}{dz} = - \eta \frac{c}{d} \quad (I-1)$$

2.2. Algemene definitie van η .

Meer algemeen definiëert men η met behulp van de spanningstensor p :

$$p = pU - 2\eta S$$

p is de druk van het gas, U is de eenheidstensor en S is een tensor die gedefiniëerd is door:

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial \bar{v}_\beta}{\partial \alpha} + \frac{\partial \bar{v}_\alpha}{\partial \beta} \right] - \frac{1}{3} \delta_{\alpha\beta} \left(\frac{\partial \bar{v}_x}{\partial x} + \frac{\partial \bar{v}_y}{\partial y} + \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial z} \right) \quad \alpha, \beta = x, y \text{ of } z,$$

waarin $\delta_{\alpha\beta} = 0$ als $\alpha \neq \beta$ en $\delta_{\alpha\beta} = 1$ als $\alpha = \beta$.

Elementen van de spanningstensor zijn dus:

$$p_{xx} = p - \frac{2}{3} \eta \left(2 \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial x} - \frac{\partial \bar{v}_y}{\partial y} - \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial z} \right)$$

$$p_{xy} = - \eta \left(\frac{\partial \bar{v}_y}{\partial x} + \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial y} \right), \text{ enz.} \quad (I-2)$$

Hieruit volgt weer de eenvoudige definitie van η , die eerder gegeven is, want in dat geval zijn alle gradiënten nul, behalve $\partial \bar{v}_x / \partial z$, dus:

$$p = \begin{bmatrix} p & 0 & -\eta \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial z} \\ 0 & p & 0 \\ -\eta \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial z} & 0 & p \end{bmatrix}$$

De betekenis van deze elementen is de volgende: p_{xz} is de x -component van de kracht op een vlakje van 1 cm^2 loodrecht op de z -richting. En we vinden voor deze kracht weer net als in (I-1): $k = -\eta \partial \bar{v}_x / \partial z$.

2.3. De flux tensor.

We kunnen ook zeggen: p_{xz} is de z -component van de flux van impuls in de x -richting, dus de flux van x -impuls in de z -richting. Deze flux zullen we berekenen: dO is een oppervlakte-element loodrecht op de z -richting, dat beweegt met de driftsnelheid \mathbf{v} . De moleculen met relatieve snelheid $\mathbf{V} = \mathbf{v} - \bar{\mathbf{v}}$, die dO passeren in de tijd dt liggen in een cylinder met inhoud $V_z dt dO$. Het aantal moleculen per cm^3 met snelheid \mathbf{V} is gegeven door de verdelingsfunctie $f(\mathbf{V})$. In de cylinder $V_z dt dO$ bevinden zich dus

$fV_z dtdO$ moleculen, die elk een x -impuls van mV_x hebben. Het totaal transport van x -impuls door dO in de tijd dt bedraagt $mV_x fV_z dtdO$. Het totaal transport van x -impuls door deeltjes met allerlei snelheden, per sec. en per cm^2 is $\int mV_x V_z f dV = nm \overline{V_x V_z}$ (n is het totaal aantal deeltjes per cm^3). Dit is dus de flux in de z -richting van x -impuls. Zo zijn er negen flux-componenten mogelijk, die samen de spanningstensor vormen:

$$P = \begin{bmatrix} p_{xx} & p_{xy} & p_{xz} \\ p_{yx} & p_{yy} & p_{yz} \\ p_{zx} & p_{xy} & p_{zz} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} nm \overline{V_x V_x} & nm \overline{V_x V_y} & nm \overline{V_x V_z} \\ nm \overline{V_y V_x} & nm \overline{V_y V_y} & nm \overline{V_y V_z} \\ nm \overline{V_z V_x} & nm \overline{V_z V_y} & nm \overline{V_z V_z} \end{bmatrix} \quad (I-3)$$

Vergelijken we (I-2) en (I-3), dan krijgen we b.v.:

$$nm \overline{V_x V_y} = -\eta \left(\frac{\partial \bar{v}_y}{\partial x} + \frac{\partial \bar{v}_x}{\partial y} \right) \quad (I-4)$$

Deze vergelijking stelt ons in staat om de viscositeitscoëfficiënt te berekenen, als de verdelingsfunctie bekend is.

2.4. De verdelingsfunctie.

Wanneer het gas in een evenwichtstoestand verkeert, dan is de verdelingsfunctie gelijk aan de Maxwell-verdelingsfunctie:

$$f^{(0)} = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mV^2/2kT} \quad \text{en dan is de flux van impuls nul. Wan-}$$

neer het gas niet in evenwicht is, dan moet f voldoen aan de integro-differentiaalvergelijking van Boltzmann (stel dat er geen uitwendige krachten werkzaam zijn):

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v_{1x} \frac{\partial f}{\partial x} + v_{1y} \frac{\partial f}{\partial y} + v_{1z} \frac{\partial f}{\partial z} = \iiint [f(\mathbf{v}'_1) f(\mathbf{v}'_2) - f(\mathbf{v}_1) f(\mathbf{v}_2)] g b db d\epsilon d\mathbf{v}_2$$

g is de relatieve snelheid van twee botsende moleculen, b is de botsingsparameter en ϵ geeft de stand van het vlak der beweging aan, zie fig. I-2. \mathbf{v}'_1 en \mathbf{v}'_2 zijn de snelheden der deeltjes na de botsing. Het zijn ingewikkelde functies van g , b en de intermoleculaire krachten.

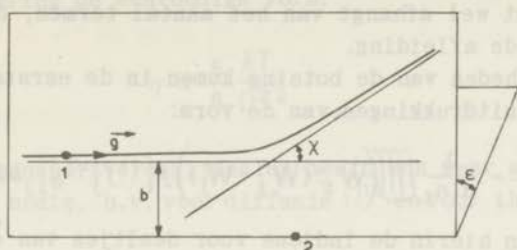


Fig. I-2

Betekenis van g , b , χ en ϵ bij een botsing van twee moleculen.

In het geval dat de toestand van een gas weinig verschilt van de evenwichtstoestand (een geval dat in veel experimenten gerealiseerd is), kunnen we de Boltzmann-vergelijking oplossen met de storingsmethode van Enskog. We stellen de verdelingsfunctie voor door $f = f^{(0)} + f^{(0)}\phi$ (I-5).

$f^{(0)}$ is de Maxwell-verdeling in evenwicht en ϕ is een storingsfunctie, die lineair is in $\frac{\partial T}{\partial r}$, $\frac{\partial \bar{v}}{\partial r}$ en $\frac{\partial n}{\partial r}$ (in het geval van een

viscositeitsmeting zijn $\frac{\partial T}{\partial r}$ en $\frac{\partial n}{\partial r}$ nul). De coëfficiënten in deze

lineaire vorm hangen af van n , T , m , \mathbf{V} en de botsingsgrootheden. Neemt men nu voor deze coëfficiënten eindige reeksen van Sonine-polynomen in \mathbb{W}^2 ($\mathbb{W}^2 = (m/2kT)\mathbf{V}^2$), dan kan men door toepassing van de variatiemethode de coëfficiënten dezer reeksen vinden, altijd nog uitgedrukt in n , m , T , \mathbb{W} en de botsingsgrootheden.

De graad van benadering wordt nu bepaald door het aantal termen in de Sonine-polynomenreeksen. Neemt men één term, dan spreekt men van de eerste benadering, enz. We merken op, dat deze benaderingen niet slaan op de hogere termen in de Enskog-ontwikkeling, welke termen hogere afgeleiden van de gradiënten in temperatuur, concentratie en gemiddelde snelheid zouden bevatten.

Gebruikt men nu deze oplossing voor ϕ om de flux van impuls in form. I-4 uit te rekenen, dan verkrijgt men η uitgedrukt in de coëfficiënten van bovengenoemde Sonine-polynomenreeksen. Daarbij blijkt dan alleen de reeks, die voor $\partial \bar{v} / \partial r$ geplaatst is mee te tellen, en daarvan komt alleen de nulde coëfficiënt in de uitdrukking voor η voor (t.g.v. de orthogonaliteitseigenschappen

der polynomen), met dien verstande, dat de waarde van die nulde coëfficiënt wel afhangt van het aantal termen, dat men gebruikt heeft bij de afleiding.

De grootheden van de botsing komen in de eerste benadering van η voor in uitdrukkingen van de vorm:

$$[W_i; W_j]_{ij} = - \frac{1}{n_i n_j} \iiint (W_i; (W_j' - W_j)) f_i^{(0)} f_j^{(0)} g_{ij} b db d\epsilon d\mathbf{v}_i d\mathbf{v}_j \quad (I-6)$$

i en j zijn hierin de indices voor deeltjes van een verschillende soort. De tensor W is gedefiniëerd als $W = \mathbf{w}\mathbf{w} - \frac{1}{3} w^2 \mathbf{U}$ en W_j' is de waarde van W_j voor de snelheid \mathbf{v}_j' na de botsing.

Deze uitdrukkingen zijn weer als lineaire functies te schrijven van de z.g. botsingsintegralen, zie Chapman en Cowling¹⁾:

$$\Omega_{ij}^{1s} = \sqrt{\frac{2\pi kT}{\mu_{ij}}} \int_0^\infty \int_0^\pi e^{-\gamma_{ij}^2} \gamma_{ij}^{2s+3} (1 - \cos^2 \chi) b db d\gamma_{ij} \quad (I-7)$$

waarin μ_{ij} is de gereduceerde massa der botsende moleculen,

$$\gamma_{ij} = \sqrt{\frac{\mu_{ij}}{2kT}} g_{ij}$$

en χ is de verstrooiingshoek, dus de hoek tussen de relatieve snelheid voor de botsing en de relatieve snelheid na de botsing, zie fig. I-2.

Het verband tussen (I-6) en (I-7) is gegeven door:

$$[W_i; W_j]_{ij} = - \frac{16}{3} \frac{m_i m_j}{(m_i + m_j)^2} \left\{ 5 \Omega_{ij}^{11} - \frac{3}{2} \Omega_{ij}^{22} \right\}$$

$$[W_i; W_i]_{ij} = \frac{16}{3} \frac{m_j}{(m_i + m_j)^2} \left\{ 5 m_i \Omega_{ij}^{11} + \frac{3}{2} m_j \Omega_{ij}^{22} \right\}$$

In de praktijk blijken de reeksen van Sonine-polynomen snel te convergeren, zodat de eerste benadering voor de viscositeit al heel goed is. Maar een verschijnsel als thermodiffusie vindt men met een eerste benaderingsberekening niet; dit komt pas in de tweede benadering te voorschijn.

2.5. De formule voor de viscositeit van een enkelvoudig gas.

De formule voor de viscositeit van een enkelvoudig gas, uitge-

drukt in de in (I-7) gedefiniëerde botsingsintegralen heeft nu in eerste benadering de eenvoudige vorm:

$$\eta = \frac{5}{8} \frac{kT}{\Omega^{22}} \quad (\text{I-8})$$

Voor andere transportverschijnselen heeft men weer andere botsingsintegralen nodig, b.v. voor diffusie Ω^{11} en voor thermodiffusie o.a. Ω^{12} .

Om de botsingsintegralen te berekenen, moet men de krachtwet tussen de moleculen kennen. Dit komt tot uitdrukking in een verband tussen de verstrooiingshoek χ , de botsingsparameter b en de relatieve snelheid g . Voor harde bollen met straal σ is dit verband $b = \sigma \cos \frac{1}{2}\chi$ en berekent men eenvoudig:

$$\Omega^{22} = 2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} \sigma^2, \quad \Omega^{11} = \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} \sigma^2 \quad \text{en} \quad \Omega^{12} = 3 \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} \sigma^2$$

Voor meer realistische modellen van de krachtwet wordt de functie $\chi(b, g)$ veel ingewikkelder en dan zal men de functies Ω^{1s} numeriek moeten berekenen.

Wij zullen nu de botsingsintegralen gaan reduceren, door hen te delen door de overeenkomstige waarden voor harde bollen:

$$\Omega^{1s*} = \frac{\Omega^{1s}}{(\Omega^{1s})_{\text{h.b.}}}, \quad \text{b.v.} \quad \Omega^{22*} = \frac{\Omega^{22}}{2 \sqrt{\frac{\pi kT}{m}} \sigma^2} \quad (\text{I-9})$$

De grootte Ω^* is dan een maat voor de afwijking van een bepaald molecuulmodel t.o.v. het harde-bollenmodel.

Substitutie van deze gereduceerde botsingsintegraal in (I-8) levert de volgende formule voor de viscositeit op:

$$\eta = \frac{5}{16} \frac{\sqrt{\pi m k T}}{\pi \sigma^2 \Omega^{22*}} \quad \text{of} \quad \eta = 26,693 \frac{\sqrt{M T}}{\sigma^2 \Omega^{22*}} \quad (\text{I-10})$$

waarin M = moleculair gewicht

T = temperatuur in $^{\circ}\text{K}$

σ = diameter van het molecuul in \AA

η = viscositeit in μP (1P = 1 g/cm sec.)

Hogere benaderingen van η kunnen uitgedrukt worden in de eerste benadering, met de formule:

$$[\eta]_k = [\eta]_1 f_\eta^{(k)} \quad (\text{I-11})$$

$f_\eta^{(k)}$ is een factor, waarin een aantal botsingsintegralen voorkomen. Deze factor verschilt weinig van 1.

In verband met later volgende formules geven we hier enige vaak voorkomende combinaties van Ω^* 's aparte symbolen:

$$A^* = \Omega^{22*} / \Omega^{11*}, \quad B^* = \left\{ 5 \Omega^{12*} - 4 \Omega^{13*} \right\} / \Omega^{11*}, \quad C^* = \Omega^{12*} / \Omega^{11*} \quad (\text{I-12})$$

2.6. De formule voor de viscositeit van een gasmengsel.

De formule voor de eerste benadering van de viscositeit van een mengsel van twee gassen heeft de volgende gedaante:

$$\eta_{\text{meng.}} = \frac{5kT}{8} \times$$

$$1 + \frac{3}{5} \left[\frac{m_1}{m_2} x_1^2 + \left(\frac{\Omega_{11}^{22} + \Omega_{22}^{22}}{2a \Omega_{12}^{22}} - 2 \right) x_1 x_2 + \frac{m_2}{m_1} x_2^2 \right] A_{12}^*$$

$$\left(\Omega_{11}^{22} x_1^2 + 2 \Omega_{12}^{22} x_1 x_2 + \Omega_{22}^{22} x_2^2 \right) + \frac{3}{5} \left(\Omega_{11}^{22} \frac{m_1}{m_2} x_1^2 + \frac{\Omega_{11}^{22} \Omega_{22}^{22}}{2a \Omega_{12}^{22}} x_1 x_2 + \Omega_{22}^{22} \frac{m_2}{m_1} x_2^2 \right) A_{12}^*$$

waarin
$$a = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2}.$$

Door te substitueren $\eta_1 = \frac{5}{8} \frac{kT}{\Omega_{11}^{22}}$, $\eta_2 = \frac{5}{8} \frac{kT}{\Omega_{22}^{22}}$ en $\eta_{12} = \frac{5}{8} \frac{kT}{\Omega_{12}^{22}}$

(vgl. form. I-8) kunnen we $\eta_{\text{meng.}}$ uitdrukken in de viscositeit van enkelvoudige gassen:

$$\eta_{\text{meng.}} =$$

$$1 + \frac{3}{5} \left[\frac{M_1}{M_2} x_1^2 + \left\{ \frac{1}{4a} \left(\frac{\eta_{12}}{\eta_1} + \frac{\eta_{12}}{\eta_2} \right) - 1 \right\} 2x_1 x_2 + \frac{M_2}{M_1} x_2^2 \right] A_{12}^*$$

$$\left(\frac{x_1^2}{\eta_1} + \frac{2x_1 x_2}{\eta_{12}} + \frac{x_2^2}{\eta_2} \right) + \frac{3}{5} \left(\frac{M_1}{M_2} \frac{x_1^2}{\eta_1} + \frac{1}{4a} \frac{\eta_{12}}{\eta_1 \eta_2} 2x_1 x_2 + \frac{M_2}{M_1} \frac{x_2^2}{\eta_2} \right) A_{12}^*$$

(I-13)

Hierin zijn x_1 en x_2 de concentraties der beide gassen, η_1 en η_2 zijn de viscositeiten der beide gassen in eerste benadering (formule I-10), M_1 en M_2 zijn de moleculairgewichten en η_{12} is gedefiniëerd als:

$$\eta_{12} = \frac{5}{8} \frac{kT}{\Omega_{12}^{22}} = 26,693 \frac{\sqrt{2M_1 M_2 T / (M_1 + M_2)}}{\sigma_{12}^2 \Omega_{12}^{22*}} \quad (\text{I-14})$$

Fysisch stelt η_{12} de viscositeit in eerste benadering voor van een hypothetisch gas met moleculairgewicht $2M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$ en met een molecuuldiameter σ_{12} en een interactie, die bepaald is door de krachtwet tussen de twee verschillende deeltjes (vgl. form. I-14 en I-10). A_{12}^* is gedefiniëerd in form. I-12 als het quotiënt van Ω_{12}^{22*} en Ω_{12}^{11*} . De botsingsintegraal Ω_{12}^{11*} bepaalt de diffusiecoëfficiënt van de twee gassen. Dat de diffusie in dit probleem een rol speelt, is verklaarbaar. In een mengsel zouden de verschillende gemiddelde snelheden van de componenten aanleiding geven tot ontmenging, bij aanwezigheid van een macroscopische snelheidsgradiënt. Deze ontmenging wordt opgeheven door de diffusie.

3. Afhankelijkheid van het molecuulmodel.

3.1. Botsingsintegralen als functies van T^* .

De behandeling van de viscositeit geschiedde tot hiertoe zo, dat nog geen precisering van het molecuulmodel nodig was, d.w.z., de dynamica van de botsing, zoals die werkelijk plaats vindt, werd nog niet ingevoerd.

Wanneer wij een potentiaalfunctie kiezen van de vorm:

$$\Phi(r) = \epsilon f\left(\frac{r}{\sigma}\right) \quad (\text{I-15})$$

dan is het mogelijk om de gereduceerde botsingsintegraal Ω^{1s*} (formule I-9) te schrijven als functie van $T^* = kT/\epsilon$ (de gereduceerde temperatuur) alleen. Dezelfde vereenvoudiging geldt voor A^*, B^*, C^* (formule I-12) en voor $f_\eta^{(k)}$ (formule I-11).

De viscositeitscoëfficiënt (formule I-10) hangt dan expliciet van σ af en impliciet van ϵ (via $T^* = kT/\epsilon$).

3.2. Het Lennard - Jones 12-6 model.

Een potentiaal functie, die veel gebruikt wordt en die aan

form. I-15 voldoet, is de z.g. Lennard - Jones 12-6 potentiaal:

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (\text{I-16})$$

Hierin is ϵ de diepte van de potentiaalput (maximale aantrekkingsenergie) en σ de afstand waarop $\phi(r) = 0$, dus de afstand waartoe moleculen elkaar naderen als zij langzaam bewegen, zie fig. I-3. Voor iedere molecuulsoort zal een bepaalde waarde van ϵ en van σ gelden en voor twee verschillende moleculen weer andere waarden, aangeduid als ϵ_{12} en σ_{12} . Liever gebruikt men ϵ/k in plaats van ϵ . De dimensie van ϵ/k is dan die van een temperatuur.

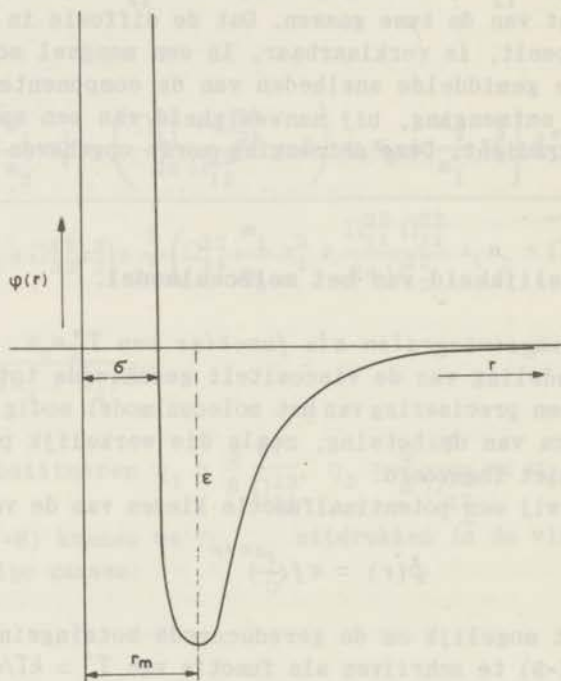


Fig. I-3

De Lennard-Jones 12-6 potentiaal functie.

Bij invoering van dit model is het mogelijk, maar het is zeer bewerkelijk, om numeriek $\Omega^{1s*}(T^*)$, zo ook A^* , B^* , C^* en $f_{\eta}^{(k)}$

te berekenen. Gelukkig vindt men deze functies getabelleerd in een boek van Hirschfelder²⁾.

3.3. De geldigheid van het 12-6 model.

De Lennard - Jones 12-6 potentiaal functie is, zoals alle modellen, een beschrijving die de wisselwerking tussen moleculen probeert te benaderen. De term $(\frac{\sigma}{r})^6$ stelt de geïnduceerde dipool - geïnduceerde dipool aantrekkingsenergie voor. De term $(\sigma/r)^{12}$ is gekozen uit rekentechnisch oogpunt, ter vervanging van een meer realistische afstotingsenergie volgens een e-macht, maar deze vereenvoudiging is in veel gevallen aanvaardbaar.

Zou het 12-6 model helemaal goed zijn, dan zou men met één keuze voor ϵ/k en σ de viscositeit over het hele temperatuurgebied moeten kunnen beschrijven. Dit is echter niet altijd in overeenstemming met de experimenten. Toch is het 12-6 model zeer nuttig gebleken om in goede benadering transportverschijnselen te beschrijven, al geschiedt dit soms met verschillende waarden van de potentiaalparameters ϵ en σ voor verschillende temperatuurgebieden.

3.4. Andere molecuulmodellen.

Hiervan noemen we de Buckingham - Corne potentiaal³⁾ waarin voor de afstotingsterm een e-macht gebruikt wordt, en voor de aantrekkingsterm naast een 6^e macht, ook nog een 8^e macht van σ/r voorkomt, die de minder belangrijke geïnduceerde dipool-geïnduceerde quadrupool aantrekkingsenergie vertegenwoordigt. Men noemt dit het exp-6-8 model.

Vervolgens kent men de door Mason⁴⁾ gewijzigde Buckingham-potentiaal, het z.g. exp-6 model:

$$\phi(r) = \frac{\epsilon}{1 - \frac{6}{\alpha}} \left[\frac{6}{\alpha} e^{\alpha(1 - \frac{r}{r_m})} - \left(\frac{r_m}{r}\right)^6 \right] \quad \text{voor } r > r_{\max.}$$

$$\phi(r) = \infty \quad \text{voor } r \leq r_{\max.}$$

r_m is de waarde van r , waarvoor $\phi(r)$ minimaal is;

$r_{\max.}$ is de waarde van r , waarvoor $\phi(r)$ maximaal is;

α is een derde potentiaalconstante, die een maat is voor de steilheid van de afstoting.

De aparte term voor de dipool-quadrupool aantrekkingsenergie is wegge-

laten, maar deze is verdisconteerd in α . De oorspronkelijke Buckinghampotentiaal vertoont evenals deze laatste potentiaal, bij heel korte afstanden een maximum, wat niet erg realistisch is. Daarom stelt Mason $\phi(r) = \infty$ voor $r \leq r_{\max}$.

Met dit model heeft Mason ^{4), 5)} de klassieke botsingsintegralen Ω^{1s} berekend voor vier waarden van α ($\alpha = 12, 13, 14$ en 15) en geschat voor $\alpha = 16$ en $\alpha = 17$ door extrapolatie ⁶⁾. Berekeningen van Mason en Rice ^{6), 7)} aan He, H₂, He-H₂, A, Ne, enz. tonen aan dat er weinig verschil is tussen dit model en het 12-6 model. Een goede toets van verschillende modellen is eigenlijk alleen maar bij helium mogelijk, want voor dit gas is het gebied van T^* , waarin metingen gedaan zijn, groter dan voor andere gasen ($T^* = 0,15 - 100$).

4. Beperkingen van de theorie.

De theorie in de voorafgaande paragrafen, is de theorie van Chapman en Enskog. Deze theorie is gebaseerd op bepaalde veronderstellingen, welke weer een beperking aan de toepassing opleggen. We noemen hiervan:

- a) Er wordt verondersteld, dat alleen *binair* botsingen optreden. Het spreekt vanzelf, dat de kans op ternaire en meervoudige botsingen toeneemt met de dichtheid. De invloed hiervan uit zich b.v. in een drukafhankelijkheid van de viscositeit. Bij geen der door ons onderzochte gassen trad deze afhankelijkheid op, hetgeen niet verwondert, daar de druk in de experimenten doorgaans ook slechts enkele cm Hg was.
- b) *De gradiënten in de concentratie, de gemiddelde snelheid en de temperatuur van het gas worden zo klein verondersteld, dat de fluxen evenredig zijn met de eerste afgeleiden.* Dit geldt als de variaties klein zijn t.o.v. 1 over de afstand van de vrije weglengte, hetgeen in onze experimenten ook het geval was.
- c) De theorie is gebaseerd op *elastische botsingen*, dus op botsingen waarbij de kinetische energie bewaard blijft. Dit geldt eigenlijk alleen voor één-atomige moleculen (edelgasen), welke bolsymmetrische potentialen hebben. De theorie is in het geval van de viscositeit echter ook nog goed toepasbaar op moleculen zoals H₂ en D₂, zeker bij lage temperaturen, want dan liggen de aanslagenergieën voor de rotaties veel te hoog.

5. Quantummechanische invloeden.

5.1. Wijziging van de Boltzmann-vergelijking.

We bekijken hier slechts het diffractie-effect, d.w.z. het quantumeffect t.g.v. de golfnatuur der moleculen, daar het symmetrie-effect (t.g.v. de statistiek der moleculen) alleen bij zeer lage temperaturen van belang wordt. Het diffractie-effect wordt belangrijk als de De Broglie-golflengte h/mv van de orde van grootte van de afmeting der moleculen wordt.

In de klassieke theorie is $g b db d\epsilon$ een volume, waarin zich de deeltjes bevinden, die met relatieve aanvangssnelheid g per tijdseenheid zullen botsen met een ander deeltje met een botsingsparameter tussen b en $b+db$, in een vlak waarvan de stand tussen ϵ en $\epsilon+d\epsilon$ ligt. Deze deeltjes zullen een bepaalde afbuigingshoek χ hebben, afhankelijk van de potentiaal. Nemen we het golfkarakter der deeltjes in aanmerking, dan kan men deze redenering niet meer volhouden want hij is in strijd met de onzekerheidsrelatie van Heisenberg. De botsing karakteriseren we nu door een faseverschuiving. We interesseren ons alleen voor het deeltje als de botsing heeft plaats gehad. De golf functie $\psi(r)$ is een superpositie van bolgolven, en wat er bij de botsing gebeurd is, uit zich in een faseverschuiving van de componenten t.o.v. de situatie zonder stoorcentrum. Deze verschuivingen η_k kunnen uit de golfvergelijking berekend worden bij gegeven potentiaal.

De factor $\alpha(g, \chi) \sin \chi d\chi d\epsilon$, die nu in de Boltzmann-vergelijking $g b db d\epsilon$ vervangt, vertelt ons hoeveel kans er is om na de botsing een deeltje met aanvankelijke relatieve snelheid g aan te treffen in een ruimtehoek $d\omega = \sin \chi d\chi d\epsilon$ om de afbuigingsrichting χ . $\alpha(g, \chi)$ heet de verstrooiings-doorsnede en wordt uitgedrukt in de faseverschuivingen η_k .

5.2. Wijziging van de botsingsintegralen Ω^{1s} .

Het gevolg van de verandering in de Boltzmann-vergelijking is, dat ook de functies Ω^{1s} veranderen en berekend moeten worden met deze faseverschuivingen. Dergelijke berekeningen zijn uitgevoerd met verschillende molecuulmodellen:

- a) door de B o e r ^{8), 9)}, door C o h e n ^{10), 11)} en door de K e r f ¹²⁾ met het 12-6 model voor ^3He , ^4He , $^3\text{He}-^4\text{He}$, $p\text{H}_2$, $o\text{H}_2$, $p\text{H}_2-o\text{H}_2$, H_2 , D_2 en H_2-D_2 tot maximaal $T^* = 0,6$.
- b) door K e l l e r ¹³⁾ met het 12-6 model en het exp-6 model voor ^3He en ^4He tot $T^* = 4$.

c) door B u c k i n g h a m e.a. 14), 15), 16), 17) met het exp-6-8 model voor ${}^3\text{He}$, ${}^4\text{He}$, ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$, $p\text{H}_2$, $o\text{H}_2$, $p\text{H}_2-o\text{H}_2$ en H_2 voor verschillende gebieden van T^* tot maximaal $T^* = 100$.

In deze berekeningen werd ook het symmetrie-effect opgenomen. C o r e m a n s e.a. 18) hebben metingen van de viscositeit van H_2 en He tussen 1 en 80°K vergeleken met bovengenoemde berekeningen. De verschillen tussen de theoretische waarden onderling en de verschillen tussen theorie en experiment veroorloven nauwelijks een uitspraak ten gunste van één van deze modellen.

Voor minder lage temperaturen, waar de afwijkingen van het klassieke gedrag niet zo groot zijn, kan men de faseverschuivingen ontwikkelen in een machtreeks in h^2 volgens de B o e r e n B i r d 19). De botsingsintegralen zijn dan ook als reeksen te schrijven:

$$\Omega^{1s} = \Omega_{k1}^{1s} + \left(\frac{h}{m}\right)^2 \Omega_I^{1s} + \left(\frac{h}{m}\right)^4 \Omega_{II}^{1s} + \dots$$

Gereduceerd t.o.v. de moleculaire grootheden m, σ en ϵ wordt dit:

$$\Omega^{1s*} = \Omega_{k1}^{1s*} + \Lambda^{*2} \Omega_I^{1s*} + \Lambda^{*4} \Omega_{II}^{1s*} + \dots \quad (\text{I-17})$$

$$\text{waarin } \Omega^{1s*} = \Omega^{1s} \frac{1}{\sigma^2} \sqrt{\frac{m}{\epsilon}} \quad \text{en} \quad \Lambda^{*2} = \frac{h^2}{\sigma^2 m \epsilon} \quad (\text{I-18})$$

(Λ^* is de gereduceerde de Broglie-golflengte).

In het algemeen kan gezegd worden, dat deze reeksontwikkeling bruikbaar is boven $T^* = 1$.

Een poging om Ω_I^{1s*} uit de experimenten te berekenen is ondernomen door C o r e m a n s e.a. 18) aande hand van viscositeitsmetingen tussen 20 en 80°K van Ne , He , H_2 , HD en D_2 . Met één term uit de reeksontwikkeling verkrijgen zij een goede beschrijving van de experimenten tot $T^* = 1$.

Opmerking: Tot nu toe hebben we steeds gereduceerd t.o.v. harde bollen (vijfpuntige ster*). Het verband tussen Ω^{22*} en Ω^{22*} is, zoals blijkt uit form. I-9 en I-18: $\Omega^{22*} = 2\sqrt{\pi T^*} \Omega^{22*}$ (I-18a)

5.3. Wijziging van A^* , B^* en C^* .

De grootheden A^* , B^* en C^* (form. I-12) krijgen in het quantummechanische geval ook andere waarden dan de klassieke.

Voor ${}^3\text{He}$, ${}^4\text{He}$, ${}^3\text{He}-{}^4\text{He}$, $p\text{H}_2$, $o\text{H}_2$, $p\text{H}_2-o\text{H}_2$, H_2 , D_2 en $\text{H}_2 - \text{D}_2$ zijn zij gegeven door C o h e n e.a. 10), 11) en door de K e r f 12) van $T^* = 0$ tot $T^* = 0,4$ resp. $0,6$. De uitkomsten die zij vinden

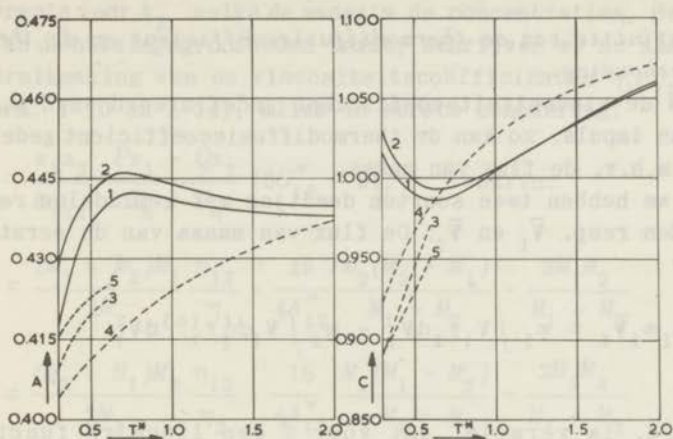


Fig. I-4

De functies $A(T^*)$ en $C(T^*)$ voor verschillende molecuulmodellen.

- 1: 12-6 model (klassiek)
- 2: exp-6 model (klassiek)
- 3: 12-6 model (quantummechanisch) voor $pH_2 - oH_2$
- 4: exp-6-8 model (quantummechanisch) voor $pH_2 - oH_2$
- 5: 12-6 model (quantummechanisch) voor $H_2 - D_2$

voor A en C bij interacties tussen ongelijke moleculen ($pH_2 - oH_2$ en $H_2 - D_2$) staan getekend in fig. I-4 tezamen met de klassieke waarden van A en C volgens *Hirschfelder*²⁾ (12-6 model) en *Mason*⁴⁾ (exp-6 model met $\alpha = 14$). Voor $pH_2 - oH_2$ konden we A en C ook berekenen uit de gegevens van *Buckingham*¹⁷⁾ (exp-6-8 model), zie fig. I-4. Opgemerkt moet nog worden, dat $A = \frac{2}{5} A^*$ en $C = \frac{6}{5} C^*$. In hoofdstuk IV en V zullen uit deze grafieken nog enkele conclusies getrokken worden.

5.4. Formules voor de transportcoëfficiënten.

Samenvattend kunnen wij zeggen, dat het resultaat van de quantummechanische berekeningen is, dat de transportcoëfficiënten formeel door dezelfde formules als in het klassieke geval gegeven zijn, maar dat de botsingsintegralen Ω^{1s^*} en de functies A^* , B^* en C^* een andere waarde krijgen en niet meer, bij gegeven molecuulmodel, alleen van T^* afhangen, maar bovendien van gas tot gas verschillen, hetgeen tot uitdrukking komt in een afhankelijkheid van de gereduceerde de Broglie-golflengte Λ^* (form. I-18),

6. De thermodiffusie.

6.1. Definitie van de thermodiffusiecoëfficiënt en de thermodiffusieverhouding.

Zoals de viscositeitscoëfficiënt gedefiniëerd werd m.b.v. de flux van impuls, zo kan de thermodiffusiecoëfficiënt gedefiniëerd worden m.b.v. de flux van massa.

Stel we hebben twee soorten deeltjes met gemiddelde relatieve snelheden resp. \bar{V}_1 en \bar{V}_2 . De flux van massa van de eerste soort is:

$$n_1 m_1 \bar{V}_1 = m_1 \int \mathbf{V}_1 f_1 d\mathbf{V}_1 = m_1 \int \mathbf{V}_1 \phi_1 f_1^{(0)} d\mathbf{V}_1 \quad (\text{I-19})$$

In 2.4. is vermeld, dat voor ϕ een lineaire functie van $\frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}}$, $\frac{\partial \bar{V}}{\partial \mathbf{r}}$ en $\frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}}$ genomen mag worden, met coëfficiënten, die voorgesteld worden door reeksen van Sonine-polynomen. Het resultaat van de integratie van (I-19) is, als we nog aannemen, dat er geen uitwendige krachten en geen drukgradiënten optreden:

$$n_1 m_1 \bar{V}_1 = m_1 m_2 \frac{n^2}{\rho} D_{12} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\frac{n_2}{n} \right) - D_1^T \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} \quad (\text{I-20})$$

Hiermede zijn de diffusiecoëfficiënt en de thermodiffusiecoëfficiënt gedefiniëerd. Ze worden uitgedrukt in de nulde coëfficiënt van de Sonine-polynomenreeksen en zijn dus in gewenste benadering uit te rekenen. Indien men niet verder gaat dan de eerste benadering (één term in de polynomenreeks) wordt D^T nul (zie par. 2.4.).

We merken nog op, dat formule I-20 duidelijk laat zien, dat een flux van massa (dus diffusie) zowel uit een concentratiegradiënt als uit een temperatuurgradiënt kan ontstaan.

Gewoonlijk gebruikt men de thermodiffusieverhouding, dat is de verhouding van de thermo- en de gewone diffusie:

$$k_T = \frac{\rho}{n^2 m_1 m_2} \frac{D_1^T}{D_{12}}, \text{ waardoor (I-20) overgaat in:}$$

$$n_1 m_1 \bar{V}_1 = m_1 m_2 \frac{n^2}{\rho} D_{12} \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \left(\frac{n_2}{n} \right) - k_T \frac{\partial \ln T}{\partial \mathbf{r}} \right] \quad (\text{I-21})$$

6.2. Formule voor de thermodiffusieverhouding.

De formule voor k_T , welke de massa's de concentraties, de temperatuur en de botsingsgrootheden bevat, schrijven we nu als volgt, met gebruikmaking van de viscositeitscoëfficiënten η_1 , η_2 en η_{12} (zie form. I-10 en I-14), alles in eerste benadering:

$$k_T = \frac{x_1 x_2}{6\eta_{12}} \frac{Px_1 - Qx_2}{T_\eta + U_\eta} (6C_{12}^* - 5), \quad \text{waarin}$$

$$P = \frac{(M_1 + M_2)M_1}{2M_2} \frac{\eta_{12}}{\eta_1} - \frac{15}{4A_{12}^*} \frac{M_2(M_2 - M_1)}{M_1 + M_2} - \frac{2M_1M_2}{M_1 + M_2}$$

$$Q = \frac{(M_2 + M_1)M_2}{2M_1} \frac{\eta_{12}}{\eta_2} - \frac{15}{4A_{12}^*} \frac{M_1(M_1 - M_2)}{M_1 + M_2} - \frac{2M_1M_2}{M_1 + M_2}$$

$$T_\eta = \frac{x_1^2 M_1}{\eta_1} + \frac{2x_1 x_2}{\eta_{12}} \frac{2M_1 M_2}{M_1 + M_2} + \frac{x_2^2 M_2}{\eta_2}$$

$$U_\eta = \frac{x_1 M_1}{\eta_1} \left[\frac{4}{15} A_{12}^* - \frac{1}{12} \left(\frac{12}{5} B_{12}^* + 1 \right) \frac{M_1}{M_2} + \frac{(M_1 - M_2)^2}{2M_1 M_2} \right] +$$

$$+ \frac{2x_1 x_2}{\eta_{12}} \frac{2M_1 M_2}{M_1 + M_2} \left[\frac{4}{15} A_{12}^* \frac{(M_1 + M_2)^4}{(4M_1 M_2)^2} \frac{\eta_{12}^2}{\eta_1 \eta_2} - \frac{1}{12} \left(\frac{12}{5} B_{12}^* + 1 \right) - \frac{5}{32A_{12}^*} \left(\frac{12}{5} B_{12}^* - 5 \right) \frac{(M_1 - M_2)^2}{M_1 M_2} \right] +$$

$$+ \frac{x_2^2 M_2}{\eta_2} \left[\frac{4}{15} A_{12}^* - \frac{1}{12} \left(\frac{12}{5} B_{12}^* + 1 \right) \frac{M_2}{M_1} + \frac{(M_2 - M_1)^2}{2M_1 M_2} \right]. \quad (\text{I-22})$$

De afhankelijkheid van het molecuulmodel zien we in de grootheden η_1 , η_2 , η_{12} , A_{12}^* , B_{12}^* en C_{12}^* . De temperatuurafhankelijkheid zit in dezelfde grootheden, maar meest in de factor $6C_{12}^* - 5$, aangezien deze factor weinig van nul verschilt (zie figuur I-4, waar de functie $C = 6/5 C^*$ getekend is; C ligt dicht bij 1). Een verandering van de temperatuur kan zelfs de factor $6C_{12}^* - 5$ (en dus k_T) van teken doen veranderen. De voornaamste afhankelijkheid van de concentratie zit in de factor $x_1 x_2$. In mindere mate in $Px_1 - Qx_2$.

De thermodiffusiefactor α_T , gedefinieerd door $k_T = \alpha_T x_1 x_2$, is dus minder afhankelijk van de concentratie dan k_T .

6.3. Quantummechanische invloeden.

In 5.3. merkten we op, dat in het geval dat men rekening moet

houden met quantummechanische invloeden, de formules formeel geldig blijven, maar dat de grootten van Ω^{1s^*} en van A^* , B^* en C^* veranderen. Hoewel we door onze schrijfwijze van de formule de experimentele waarden van η_1 , η_2 en η_{12} in een dergelijk geval kunnen invullen, blijft een bepaling van k_T toch nagenoeg onmogelijk zonder exacte bepaling van C_{12}^* omdat C_{12}^* in de factor $6C_{12}^* - 5$ zo'n dominerende plaats inneemt.

6.4. Bepaling van k_T uit de experimenten.

Schrijven we nu de flux van massa van soort 1 en 2 op volgens form. I-21

$$n_1 m_1 \bar{V}_1 = m_1 m_2 \frac{n^2}{\rho} D_{12} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{n_2}{n} \right) - k_{1T} \frac{\partial \ln T}{\partial r} \right]$$

$$n_2 m_2 \bar{V}_2 = m_1 m_2 \frac{n^2}{\rho} D_{21} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{n_1}{n} \right) - k_{2T} \frac{\partial \ln T}{\partial r} \right]$$

en brengen we verder in rekening dat de totale flux nul is, dus $n_1 m_1 \bar{V}_1 + n_2 m_2 \bar{V}_2 = 0$ en tenslotte dat $\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{n_1}{n} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{n_2}{n} \right) = 0$, dan volgt dat $D_{12} = D_{21}$ en $k_{1T} = -k_{2T}$.
Aftrekken van \bar{V}_1 en \bar{V}_2 levert op:

$$\bar{V}_1 - \bar{V}_2 = - \frac{n^2}{n_1 n_2} D_{12} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{n_1}{n} \right) + k_T \frac{\partial \ln T}{\partial r} \right] \quad (\text{I-23})$$

Als het evenwicht bereikt is, dan is $\bar{V}_1 - \bar{V}_2 = 0$, dus

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{n_1}{n} \right) = - k_T \frac{\partial \ln T}{\partial r} \quad (\text{I-24})$$

In de experimenten laat men het gasmengsel gewoonlijk in een ruimte, die bestaat uit twee vaten, verbonden door een buis. Eén dezer vaten wordt op hoge of lage temperatuur gebracht, waardoor dus een temperatuurgradiënt in één richting, de z-richting ontstaat. Het temperatuurverschil is zo groot, dat we bovenstaande vergelijking moeten integreren. In verband daarmee schrijven we, na invoering van $n_1/n = x_1$ en $n_2/n = x_2 = 1 - x_1$, en met gebruikmaking van $\alpha_T = k_T/x_1 x_2$:

$$\frac{d}{dz} x_1 = - \frac{k_T}{T} \frac{dT}{dz} \quad (\text{I-25})$$

$$\text{of} \quad -\frac{1}{x_1(1-x_1)} \frac{dx_1}{dz} = -\frac{\alpha_T}{T} \frac{dT}{dz} \quad (\text{I-26})$$

Integreren van (I-25) levert op:

$$\int_z^{z'} \frac{dx_1}{dz} dz = - \int_z^{z'} \frac{k_T(x_1, T)}{T} \frac{dT}{dz} dz$$

$$\Delta x_1 = - \int_z^{z'} \frac{k_T(x_1, T)}{T} \frac{dT}{dz} dz \quad (\text{I-27})$$

Integreren van (I-26) levert op:

$$\int_z^{z'} \frac{1}{x_1(1-x_1)} \frac{dx_1}{dz} dz = - \int_z^{z'} \frac{\alpha_T(x_1, T)}{T} \frac{dT}{dz} dz$$

$$(\ln x_1 - \ln x_2) \int_z^{z'} = - \int_z^{z'} \frac{\alpha_T(x_1, T)}{T} \frac{dT}{dz} dz$$

$$\ln \frac{x_1'}{x_2'} \bigg/ \frac{x_1}{x_2} = - \int_z^{z'} \frac{\alpha_T(x_1, T)}{T} \frac{dT}{dz} dz$$

$$\Delta q = - \int_z^{z'} \frac{\alpha_T(x_1, T)}{T} \frac{dT}{dz} dz \quad (\text{I-28})$$

Δx_1 is de scheiding, welke rechtstreeks bij het experiment gemeten wordt, Δq is de scheidingsfactor, die uit de meting afgeleid wordt.

Het bepalen van k_T of α_T uit de experimentele waarden van Δx_1 of Δq m.b.v. (I-27) of (I-28) is niet zo eenvoudig, aangezien zij zowel van x als van T afhangen. We gaan nu gewoonlijk zo te werk, dat we aan de gemeten scheiding een bepaalde concentratie toe-kennen. Dat is niet de concentratie van het uitgangsmengsel, maar een gemiddelde van de concentraties, die in thermodynamisch evenwicht in het koude en in het warme gedeelte van het apparaat optreden. Gewoonlijk nemen we het rekenkundig gemiddelde, hoewel we beseffen, dat dit in de buurt van een 50% mengsel zeker niet exact is voor Δx_1 (Δx_1 hangt "parabolisch" van x af, met de top bij ca. 50%). Voor Δq is deze wijze van middelen beter, daar Δq monotoon met x verandert. Soms wordt eenvoudigweg de beginconcentratie opgegeven als "de" concentratie, waar Δx_1 of Δq bij behoort.

Bij deze veronderstellingen gaan de integralen (I-27) en (I-28)

$$\text{over in: } \Delta x_1 = - \int_T^{T'} \frac{k_T(T)}{T} dT \quad \text{en} \quad \Delta q = - \int_T^{T'} \frac{\alpha_T(T)}{T} dT.$$

k_T en α_T zijn dan de thermodiffusieverhoudingen en de thermodiffusiefactor bij de aangenomen concentratie.

Heeft men nu een reeks van experimenten met vaste T' en variërende T en *gelijke gemiddelde concentratie*, dan kan men k_T of α_T aflezen als de helling in een Δx_1 versus $\ln T'/T$ grafiek (of Δq vs $\ln T'/T$).

Als k_T niet van T afhangt, dan vindt men een rechte lijn in deze grafieken, hetgeen bij hogere temperaturen wel voorkomt.

Bij nauwkeurige metingen zullen we steeds met de scheidingsfactor Δq werken. Is de nauwkeurigheid minder groot, dan gebruiken we eenvoudig de rechtstreeks gemeten scheiding Δx_1 .

HOOFDSTUK II

METHODE EN TOESTEL TER BEPALING VAN DE VISCOSITEIT

1. Verschillende methoden.

Wij hebben de methode van de *oscillerende schijf* (of schommelende schijf) gekozen voor de meting van de viscositeit. Kort gezegd houdt deze methode in, dat we een dun metalen of glazen schijfje, opgehangen aan een torsiedraad, schommelingen laten verrichten om de as loodrecht op het schijfje, door het middelpunt. Deze schommeling wordt uitgedempt door de inwendige wrijving van het omringende gas. Er bestaat een betrekking tussen het dempen van de schijf en de viscositeit van het gas.

Voor een belangrijk deel werd onze keus bepaald door de bijzondere geschiktheid van deze methode voor toepassing bij lage temperaturen. We kunnen namelijk de schijf en het ophangstelsel geheel onderbrengen in een gesloten glazen vat gevuld met het gewenste gas. Dit vat wordt, voor zover het het gedeelte bij de schijf betreft, omringd met een kryostaat met een vloeibaar gemaakt gas.

Van de andere methoden noemen we:

- a) *Roterende cylinders of bollen*, die een andere cylinder of bol aan een ophangdraad, over een zekere hoek meeslepen. Deze methode leent zich wel voor nauwkeurige bepaling van de viscositeit, maar levert in experimenten bij lage temperaturen veel moeilijkheden op. Hij is toegepast bij de zeer nauwkeurige bepaling van de viscositeit van lucht, voor de proef van Millikan, o.a. door *Bearden* ²⁰⁾.
- b) *Stroming door capillairen* is toegepast o.a. door *Schmitt* ²¹⁾, *Trautz* ²²⁾, *Kamerlingh Onnes* en *Weber* ²³⁾. Bezwaren hiertegen zijn de sterke afhankelijkheid van de diameter van het capillair, en moeilijkheden door verstoppingen bij lage temperaturen. Er bestaan ook variaties op deze methode, zoals de uitvoering van *Rankine* ²⁴⁾ en de vallende-plunjerviscosimeter.
- c) *Vallende lichamen* (b.v. bolletjes) in visceuze stoffen. Deze werkwijze is voor gassen niet geschikt, omdat de valtijden erg klein zijn en turbulentie optreedt. Bovendien is deze methode voor lage temperaturen ongeschikt. Een variatie hierop is de vallende oliedruppel in een electricch veld. De valtijden zijn dan veel langer. *Ishida* ²⁵⁾ heeft deze

"omgekeerde Millikan proef" gedaan, maar de resultaten lijken niet veelbelovend.

2. Absolute en relatieve metingen.

Bij al de bovenstaande methoden is de juiste relatie tussen de viscositeit, de afmetingen van het toestel en de gemeten groot-heden ingewikkeld, en soms niet in alle details bekend. Daarom is het verrichten van absolute viscositeitsmetingen een moeilijk probleem. De meeste absolute bepalingen zijn gedaan met de roterende cylinder en met de stroming door capillairen. Relatieve metingen zijn veel eenvoudiger. Natuurlijk moet er dan om te ijken een gas zijn waarvan de viscositeit wel absoluut bepaald is en dat blijft een zwakke plek van deze methode.

Wij hebben bij ons onderzoek de relatieve manier gebruikt, en onze uitkomsten gebaseerd op de viscositeit van heliumgas. Men gaat als volgt te werk: eerst laat men de schijf schommelen in heliumgas, daarna in het te onderzoeken gas. In beide gevallen wordt de demping (het logaritmisch decrement) bepaald. Uit de vergelijking van deze logaritmische decrementen en de viscositeit van helium volgt dan de viscositeit van het gas.

3. Het toestel.

Het toestel waarmee onze metingen gedaan zijn, staat in fig. II-1 afgebeeld. De schommelende schijf (*S*) is van glas en hangt tussen twee andere niet bewegende glazen schijven (*P*). Alle drie zijn ze zorgvuldig vlak geslepen. De vaste schijven zitten in een koperen houder, welke aan het omsluitende glazen vat door middel van een chroom-glaslas verbonden is. Dit schijvensysteem is zo zorgvuldig mogelijk loodrecht op de lengterichting van het apparaat aangebracht. De schijven moeten onder in de kryostaat zitten, terwijl het spiegeltje (*Z*) voor de optische waarneming der demping, alsmede het torsiedraadje (*T*) boven de kryostaat uit moeten steken. Daarom is door het midden van de schijf een lange dunne glazen naald (*N*) van 1 mm diameter en 75 cm lengte aangebracht, welke met zorg recht gemaakt is en loodrecht op de schijf geplaatst is. Het schijvensysteem, de glazen naald, de torsiedraad, en het spiegeltje zijn omsloten door glas, zodat deze ruimte leeggepompt en met één of ander gas gevuld kan worden, via de buis *V*. De glazen naald steekt iets door aan de onderkant van de schijf, en zodoende ook door een gaatje in de onderste

vaste schijf, waardoor het mogelijk was om door de kryostaat heen kijkend, van onderaf te zien of het apparaat goed verticaal hing. Met behulp van enige stelschroeven konden we zorgen, dat de glazen naald midden in de ronde opening van de onderste schijf kwam te hangen en als de montage voldoende precies uitgevoerd is, betekende dit, dat de drie schijven horizontaal en evenwijdig waren.

Het bovineind van de torsiedraad zit weer vast aan een metalen staaf (*M*) welke op en neer geschoven kan worden, om de schommelende schijf precies midden tussen de vaste schijven te hangen. De afstand tussen de vaste schijven wordt bepaald door koperen blokjes (*B*) die er tussen geplaatst waren. Het was mogelijk deze blokjes te vervangen door andere, maar dan moest het glazen vat, dat de schijven omhult, doorgesneden worden. Bij het dichtblazen deed zich de moeilijkheid voor, dat de onderste vaste schijf door de grote hitte kapot sprong. Eerst nadat de glas-instrumentmaker deze schijf door een dun koperen plaatje afgeschermd had, lukte het om de glazen schijf heel te houden. Dit koperen plaatje bleef dan achteraf onder in het glazen vat zitten.

De afstand van de schommelende schijf tot de vaste schijven was in het eerste deel der experimenten 1,5 mm, later 0,6 mm. De afstand van de rand van de schijf tot de wand van het glazen vat was 11 mm. De diameter van de schommelende schijf bedroeg 32 mm en de dikte 1 mm. In verband met randcorrecties was de schijf

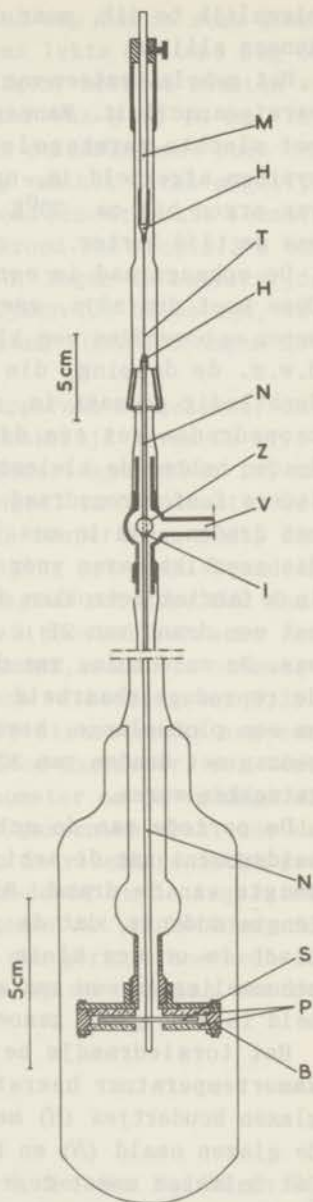


Fig. II-1

De oscillerende-schijf-viscosimeter.

eigenlijk te dik, maar deze dikte was nodig om hem goed vlak te kunnen slijpen.

Het gehele systeem van schijven en houder heeft een aanzienlijke warmtecapaciteit. Wanneer de schijven omringd zijn door een gas met slechte warmtegeleiding, kan het lang duren voordat het systeem afgekoeld is, nadat de kryostaat gevuld is. In het geval van argon bij ca. 70°K duurde dit uren. In de andere gevallen was de tijd korter.

De ophangdraad is een belangrijk onderdeel van het toestel. Deze moet dun zijn, veerkrachtig en niet gemakkelijk te deformeren en bovendien een kleine eigen demping of nuldemping hebben, d.w.z. de demping, die overblijft als de ruimte om de schijf luchtledig gemaakt is, moet gering zijn. Wij gebruikten fosforbronsdraden met een diameter tussen $25\ \mu$ en $35\ \mu$. De dunste draden hebben de kleinste nuldemping. In de praktijk blijkt niet iedere fosforbronsdraad geschikt te zijn. Wij hadden meer succes met draden, die in ons laboratorium getrokken waren uit draden, die geschikt waren voor weerstandsthermometers, dan met machinaal in de fabriek getrokken draden. Een deel der metingen is verricht met een draad van $25\ \mu$, die niet in het laboratorium getrokken was. De nuldemping van deze draad was inderdaad zeer klein, maar de reproduceerbaarheid van de metingen was minder goed, vooral na een plotselinge, hevige stoot. Een ander deel der proeven is gedaan met draden van $30\ \mu$, $32\ \mu$ en $36\ \mu$, die in het laboratorium getrokken waren.

De periode van de schommeling wordt bepaald door het traagheidsmoment van de schijf en door het materiaal, de dikte en de lengte van de draad. Bij een bepaalde draadsoort kozen we de lengte zodanig, dat de periode tussen 10 en 20 sec lag. Theoretisch is er een klein verschil tussen de periode tijdens de schommeling in een gas en die in vacuum, maar de meetnauwkeurigheid is niet groot genoeg om dit waar te nemen.

Het torsiedraadje bevindt zich boven de kryostaat, waar de kamertemperatuur heerst. Het werd met araldiet gelakt in twee glazen houdertjes (*H*) met een dun kanaaltje, waarvan het ene aan de glazen naald (*N*) en het andere aan de metalen staaf (*M*) zat. Dat inlaken moest zeer voorzichtig gebeuren, want door een te hoge temperatuur wordt het draadje onbruikbaar.

Boven aan de glazen naald, eveneens boven de kryostaat zit het spiegeltje, dat dienst doet voor de bepaling van de demping. Dit spiegeltje moet klein en licht zijn, zodat het weinig extra demping geeft en een gering traagheidsmoment heeft, maar het mag niet te dun zijn, want dan krijgt men moeilijkheden met de bevestiging. De ijm waarmee het vastgeplakt wordt, gaat bij het

drogen krimpen en trekt een spiegelkje dat erg dun is soms krom, waardoor de beelden te vaag worden. Soms lukte het ons nog om een spiegelkje van 0,3 mm goed te bevestigen, meestal moesten we een dikker spiegelkje nemen. De diameter was 8 of 10 mm. Ter hoogte van het spiegelkje bevindt zich in de omringende buis een glazen venster om de ongebroken doorgang van het licht mogelijk te maken. Op 1,85 m van het spiegelkje stond een verlichte schaal, die met deze zelfde afstand als straal gekromd was en op 2,5 m van het spiegelkje stond de kijker opgesteld. Tegen de achterzijde van het spiegelkje werd een stukje weekijzer (*I*) bevestigd, zodat we de schommeling van buitenaf op gang konden brengen met een magneet.

Met opzet zijn de afmetingen van het apparaat zo gekozen, dat het gedeelte van de meetruimte, dat noodzakelijk boven de kryostaat uit moet steken (en dat dus op kamertemperatuur is) zo klein mogelijk is. Immers, als een gasmengsel in het toestel gebracht is en een gedeelte daarvan op lage temperatuur komt, dan zal door thermodiffusie een zekere ontmenging optreden. Daardoor wordt de meting niet gedaan in een gasmengsel met dezelfde concentratie als het gasmengsel dat in het toestel gebracht is. Door onze keuze van de verhouding der volumina, wordt de ontmenging in het koude deel klein gehouden; deze verhouding was 0,23.

Tenslotte bevatte het toestel naast de viscosimeter nog een goede hoog-vacuumpompstelling, een MacLeod-manometer, een toestel voor het mengen der gassen, een manometer om de vuldruk af te lezen, een aantal voorraadbollen voor gassen en vlak voor de viscosimeter een gebogen glazen buis, die in vloeibare lucht geplaatst was. Dit laatste was enerzijds bedoeld om de ingelaten gassen te drogen, anderzijds om te voorkomen dat er kwikdamp in het toestel kwam. Het is begrijpelijk dat een geringe hoeveelheid kwikdamp reeds invloed uit kan oefenen op de demping van de schommelende schijf.

4. Bereiding der gassen.

Bij onze onderzoeken zijn de gassen A, Ne, He, H₂, HD en D₂ gebruikt. Van elk dezer gassen vermelden wij hier de herkomst of de bereidingswijze.

- a) Argon. In de eerste metingen namen we argon uit een cylinder, geleverd door Philips Gloeilampenfabriek te Eindhoven. De zuiverheid was groter dan 99,9%, maar we lieten het toch nog door een spiraal in vloeibare zuurstof stromen, voor het in

onze voorraadbol kwam. Later gebruikten we argon van The British Oxygen Co., waarvan de zuiverheid ook groter dan 99,9% was.

- b) *Neon*. Dit gas werd in ons laboratorium bereid en zorgvuldig gezuiverd, waardoor de zuiverheid zeker groter dan 99,9% was.
- c) *Helium*. Dit werd genomen uit cylinders Amerikaans bronhelium, waarvan we aannamen, dat er weinig of geen waterstof in zat. Het werd geleid over kool op vloeibare-waterstoftemperatuur. Hierbij ging wel wat helium verloren, maar alle andere gassen gingen er dan wel grondig uit.
- d) *Waterstof*. De damp van vloeibare waterstof werd opgevangen in een glazen voorraadvat. Vandaar uit werd het weer gecondenseerd in een vaatje op de temperatuur van vloeibare waterstof bij gereduceerde druk. Na een ogenblik afpompen werd het waterstofgas bij een temperatuur van 20°K vrij gelaten in de eigenlijke voorraadbol.
- e) *Deuterium*. Op stukjes natrium lieten we langzaam aan zwaar water druppelen. Daartoe was de buis met natrium van boven afgesloten met een rubber dopje, waar doorheen de naald van een injectiespuitje, gevuld met zwaar water, geprikt kon worden. Wanneer de naald uit zo'n rubber dopje getrokken wordt, sluit het dopje vanzelf weer luchtdicht af. Het geproduceerde deuteriumgas zal in ieder geval zwaar-waterdamp bevatten en mogelijk ook wat lucht. Het werd eerst door een buis in vloeibare lucht geleid en vervolgens gedestilleerd zoals hierboven bij waterstof aangegeven is.
Bij een vroegere bereiding namen we in plaats van de injectiespuit een druppelkraan en zuiverden we het natrium eerst door smelten. Wanneer achteraf gedestilleerd wordt, kan deze lastige zuivering van het natrium achterwege blijven.
- f) *HD*. Dit gas werd op soortgelijke manier verkregen als deuterium, namelijk door zwaar water te druppelen op lithiumaluminiumhydride. De reactie is zeer sterk en moet bij een temperatuur beneden 0°C plaats vinden, omdat anders naast HD ook H_2 en D_2 gevormd worden. Daarom werd gekoeld met vloeibare stikstof, door dit steeds even om het vat met LiAlH_4 te brengen als de temperatuur te hoog werd. Contrôle op de zuiverheid is moeilijk, temeer daar zowel H_2 als D_2 als verontreiniging zullen voorkomen. Daarom werd de contrôle verricht door

het laboratorium voor massascheiding en analyse te Amsterdam, *) met de massaspectrograaf. Er werd een zuiverheid van $93 \pm 2\%$ opgegeven, met een verontreiniging van ongeveer gelijke delen waterstof en deuterium. Vanzelfsprekend werd ook het HD door destillatie gezuiverd.

5. Het maken van de mengsels.

Om een mengsel van een bepaalde samenstelling te maken, mengden wij de componenten vanuit een gelijk volumen, maar met vulling van verschillende druk. Afgezien van het niet ideaal zijn der gassen is, bij gelijkblijvende temperatuur, de concentratie dan gegeven door de verhouding der drukken.

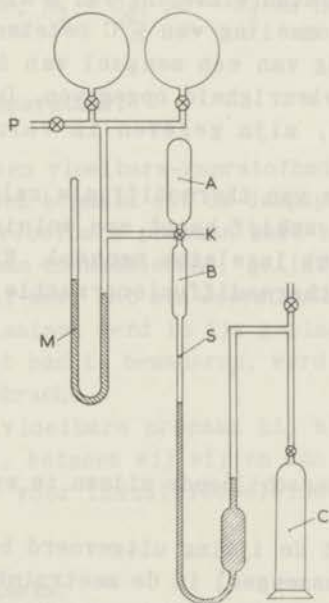


Fig. II-2

Toestel om gasmengsels te maken.

Het toestel is getekend in fig. II-2. *K* is een driewegkraan. Nadat het hele toestel luchtledig gemaakt is via de buis *P*,

*) We zijn Prof. Dr. J. K i s t e m a k e r dankbaar voor de wijze waarop hij ons hiermee heeft geholpen.

wordt *A* afgesloten en één der gassen uit de voorraadbollen in *B* toegelaten. Het volume van *B* wordt geregeld, door het kwik op te persen met waterstofgas uit de bus *C* tot de merkstreep *S*. De druk van het gas wordt afgelezen op de manometer *M*. Daarna wordt *K* zo gedraaid dat *B* en *A* verbonden zijn en de hoeveelheid gas uit *B* wordt met behulp van het kwik in *A* geperst. Het verlies is slechts de verwaarloosbare inhoud van het kanaaltje in de kraanplug. Vervolgens wordt *K* zo gedraaid, dat *A* weer afgesloten is en *B* leeggepompt kan worden. Hierna kan de tweede component in *B* toegelaten worden, met een druk, die nodig is om het gewenste mengsel te krijgen. Het kwik wordt weer op *S* gebracht, de druk afgelezen en deze hoeveelheid gas wordt bij de vorige geperst.

De twee gassen gaven we minimaal tien minuten tijd om te mengen. De drukken werden met een kathetometer afgelezen. De concentratie wordt op deze wijze nauwkeurig bepaald. De grootste fout schuilt in de temperatuurwisseling van *B* als de kamertemperatuur verandert. Een schommeling van $\frac{1}{2}^{\circ}\text{C}$ betekent ongeveer 1‰ fout in de samenstelling van een mengsel van 50%. De concentratie wordt met deze nauwkeurigheid opgegeven. De concentraties waar het hierover gaat, zijn gegeven in volumepercenten (mole-fractions).

Door het optreden van thermodiffusie zal de concentratie van het gas, waarin de schijf hangt een weinig verschillen van de concentratie van het ingelaten mengsel. Bij de uitkomsten der metingen wordt de thermodiffusiecorrectie, die maximaal 7‰ bedraagt, vermeld.

6. De werkwijze.

We zijn op twee verschillende wijzen te werk gegaan:

- a) Allereerst wordt de ijking uitgevoerd bij kamertemperatuur. Dan wordt een gasmengsel in de meetruimte gelaten en de demping van de schijf bij kamertemperatuur bepaald. Vervolgens wordt vloeibare propaan of vloeibare zuurstof in de kryostaat gedaan en na voldoende lang wachten, wordt weer de demping bepaald. Tenslotte worden nog één of meer temperaturen ingesteld door het reduceren van de druk boven de vloeistof. Zo worden op verschillende meetdagen verschillende mengsels onderzocht bij kamertemperatuur en enige lage temperaturen. De resultaten van verschillende concentraties voor één bepaalde temperatuur volgen dan uit verschillende meetseries. De He-A mengsels werden op deze manier bestudeerd.

b) Eveneens vindt eerst de ijking plaats, maar nu bij die temperatuur, waarbij ook verder gemeten wordt. Daarna wordt het ijkgas weggepompt, hetgeen bij lage temperatuur natuurlijk meer tijd vergt. Vervolgens worden mengsels toegelaten en de demping van de schijf bepaald. Men krijgt nu veel eerder temperatuurevenwicht, omdat het schijvensysteem koud blijft en alleen het gasmengsel maar hoeft af te koelen. Zodoende onderzoekt men een complete serie concentraties bij een bepaalde temperatuur op één meetdag en dit heeft voordelen.

Om nog tegemoet te komen aan het bezwaar van het leegpompen bij lage temperatuur, worden de mengsels van verschillende concentratie in opklimmende volgorde van het moeilijkst weg te pompen gas toegelaten. Bijvoorbeeld bij de meting aan Ne - A mengsels resp. 100% Ne - 75% Ne - 50% Ne - 25% Ne - 100% A.

We pasten deze werkwijze toe bij het onderzoek van de mengsels Ne - A, H₂ - HD, H₂ - D₂, HD - D₂ en He - Ne.

7. Bepaling van de temperatuur.

De temperatuur van een vloeibare-zuurstofbad en van een vloeibare-waterstofbad werden bepaald uit de dampspanning.

De temperatuur van vloeibare propaan werd bepaald met behulp van een koper-constantaan thermoëlement, geijkt met een standaard thermoëlement, dat zelf weer met een weerstandsthermometer geijkt was. Eén der contactplaatsen werd in ijs geplaatst. Om een homogene temperatuur in het bad te benaderen, werd om het meetvolume een koperen huls aangebracht.

De temperatuur van vloeibare propaan bij atmosferische druk was niet steeds gelijk, hetgeen wij wijten aan de niet constante samenstelling van dit voor industriedoeleinden geleverde gas.

8. De druk van de mengsels.

De druk van de mengsels lag meestal tussen 2 en 4 cm Hg; bij waterstofisotopen, bij vloeibare-waterstoftemperatuur tussen 0,4 en 1,1 cm Hg. Deze lagere drukken bleken noodzakelijk, omdat anders gasoscillaties optraden, welke het spiegeltje zodanig in trilling brachten, dat meten uitgesloten was. De drukken waren niet zo laag, dat Knudsen-effecten optraden en niet zo hoog, dat er merkbare drukafhankelijkheid waar te nemen was.

Overigens werden tijdens één meetserie (methode b van par. II-6) de drukken van ijkgas en meetgas zo gekozen, dat de bijbehorende

indringdiepte λ der visceuze golven constant was. ($\lambda = \sqrt{\frac{\tau \pi}{\pi \rho}}$, ρ is de dichtheid, τ is de periode). Op de betekenis van deze grootheid en de reden waarom hij constant gehouden wordt, komen we later terug (par. III-1 en 2).

9. Bepaling van de nulddemping.

Wanneer er geen gas om de schommelende schijf is, treedt er toch een kleine demping op, tengevolge van de torsie van het draadje en mogelijk ook door de invloed van het aardveld op het weekijzeren staafje. De bepaling van de nulddemping vergt een zeer goed vacuum. Wij verbonden het toestel de laatste 24 uur voor de meting met een droogtoestel, hetgeen bestond uit een vat op vloeibare-luchttemperatuur gebrachte actieve kool, om zoveel mogelijk hinderlijke dampen weg te trekken. Het bleek ook wenselijk om tijdens het meten door te gaan met pompen en om de meetruimte af te koelen.

Bij deze zeer kleine demping treden er gauw storingen op, tengevolge van allerlei trillingen uit het laboratorium en daarom bepaalden we de nulddemping meestal 's avonds laat. Tevens werkte het koken van de vloeistof in de kryostaat storend. Daarom kozen we stikstof, die we eerst lieten koken onder verlaagde druk. Als deze extra koude, vloeibare stikstof dan onder atmosferische druk geplaatst werd, konden we minstens drie kwartier ervan verzekerd zijn, dat hij niet kookte. Als we vloeibare waterstof in plaats van vloeibare stikstof gebruikten om te koelen, vonden we geen verschil in de bepaalde nulddemping.

De nulddemping werd voor een zelfde draad meer dan eens bepaald en de grootte wordt bij de meetresultaten steeds vermeld. Het was mogelijk de nulddemping met een nauwkeurigheid van ca. 10% te bepalen.

Ter contrôle van de invloed van het aardveld of andere magnetische velden werd tijdens een meting de dichtstbijzijnde grote magneet van het laboratorium aan- en uitgezet. Er was geen invloed hiervan op de nulddemping merkbaar.

10. Bepaling van het logarithmisch decrement.

Men neemt door de kijker een serie omkeerpunten a_i en b_i van het bewegende schaalbeeld waar, omkeerpunten die steeds dichterbij elkaar komen te liggen. De definitie van het logarithmisch

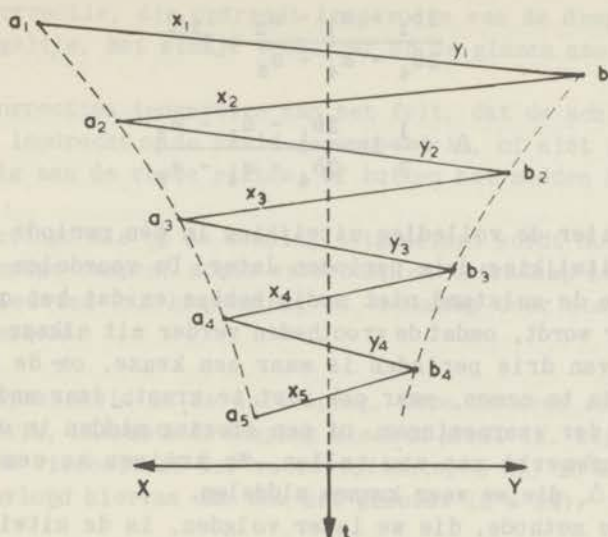


Fig. II-3

Schematische voorstelling van de uitslagen en de omkeerpunten van het schaalbeeld.

decrement Δ is de natuurlijke logaritme van het quotiënt van twee opeenvolgende uitwijkingen naar eenzelfde kant, gerekend vanaf de nulstand, zie fig. II-3, zodat

$$\Delta = \ln \frac{x_1}{x_2} = \ln \frac{y_1}{y_2} = \ln \frac{x_2}{x_3} = \ln \frac{y_2}{y_3} = \dots$$

of:
$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{y_1}{y_2} = \frac{x_2}{x_3} = \frac{y_2}{y_3} = \dots = e^{\Delta}$$

Dus:
$$\frac{x_1 + y_1}{x_2 + y_2} = \frac{y_1 + x_2}{y_2 + x_3} = \frac{x_2 + y_2}{x_3 + y_3} = \dots = e^{\Delta}$$

of:
$$\frac{b_1 - a_1}{b_2 - a_2} = \frac{b_1 - a_2}{b_2 - a_3} = \frac{b_2 - a_2}{b_3 - a_3} = \frac{b_2 - a_3}{b_3 - a_4} = \frac{b_3 - a_3}{b_4 - a_4} = \dots = e^{\Delta}$$

of:
$$\frac{2b_1 - a_1 - a_2}{2b_2 - a_2 - a_3} = \frac{2b_2 - a_2 - a_3}{2b_3 - a_3 - a_4} = \frac{2b_3 - a_3 - a_4}{2b_4 - a_4 - a_5} = \dots = e^{\Delta}$$

$$\text{of: } \frac{2b_1 - a_1 - a_2}{2b_4 - a_4 - a_5} = e^{3\Delta}$$

$$\text{of: } \Delta = \frac{1}{3} \ln \frac{2b_1 - a_1 - a_2}{2b_4 - a_4 - a_5}$$

We delen hier de volledige uitwijking in één periode door de volledige uitwijking drie perioden later. De voordelen hiervan zijn, dat we de nulstand niet nodig hebben en dat het quotiënt nauwkeuriger wordt, omdat de grootheden verder uit elkaar liggen. De afstand van drie perioden is maar een keuze, om de afstand niet te klein te nemen, maar ook niet te groot, daar anders een fout in één der waarnemingen, of een storing midden in de waarneming onopgemerkt mee zou tellen. We krijgen zo een aantal waarden van Δ , die we weer kunnen middelen.

Een andere methode, die we later volgden, is de uitwijkingen $b_i - a_i$ uitzetten op semilogaritmisch papier en dan een lijn door deze punten trekken, die recht behoort te zijn. Wanneer er plotseling een storing optreedt, zal dit merkbaar zijn aan een verschuiving van deze lijn. De richting van deze lijn levert het logaritmisch decrement op. Het voordeel van deze laatste methode is, dat het veel vlugger gaat. Door de omkeerpunten onmiddellijk na het aflezen aan te slaan op een rekenmachine, kon de uitwijking $b_i - a_i$ tijdens het aflezen bepaald worden en direct daarna uitgezet worden. We hadden dan reeds tijdens de meting een indruk of er storingen optraden.

11. De nauwkeurigheid.

De nauwkeurigheid van de concentratie van het mengsel is besproken in par. II-5. De bepaling van het logaritmisch decrement en van de periode (de tijd van 20 à 70 slingeringen opgenomen op een geijkte stopwatch) zijn vrij nauwkeurig, namelijk van de orde van 3^o/100. Maar er zijn nog andere effecten, die de nauwkeurigheid van de uitkomst beïnvloeden. Daarvan noemen we:

- a) De nauwkeurigheid, waarmede de viscositeit van het ijkgas (He) bij verschillende temperaturen gegeven is. Hierover wordt in een volgend hoofdstuk nog uitvoerig geschreven (par. III-4).
- b) De bekendheid van de formule om de viscositeit uit het logaritmisch decrement te berekenen en van de daarbij behorende randcorrecties.

- c) De correctie, die optreedt tengevolge van de demping van het spiegeltje, het stukje weekijzer en de glazen naald.
- d) De correcties tengevolge van het feit, dat de schijf niet geheel loodrecht op de naald gemonteerd is, of niet geheel evenwijdig aan de vaste platen, of buiten het midden hangt.
- e) De invloed die op de demping uitgeoefend wordt door eventueel aanwezige dampen, zoals waterdamp en tetradamp na montage en vernieuwing van kranenvet, of kwikdamp door contact met de manometers.
- f) De onzekerheid in de nuldemping. Deze is meer of minder belangrijk, naarmate de demping klein of groot is. Bij de bepaling van de viscositeit der waterstofisotopen bij 20°K en 14°K is de invloed hiervan dan ook het grootst (2 à 3%).
- g) Storingen van het schommelende systeem, door gasoscillaties, of doortrillingen uit de omgeving.
- h) Het krimpen van het schijvensysteem bij lager worden van de temperatuur. Hierdoor worden de afmetingen van het apparaat enigszins gewijzigd. Men kan de invloed hiervan op de bepaling van de viscositeit enigszins controleren, door de viscositeit bij twee verschillende temperaturen te bepalen van een gas, waarvan de viscositeit in de literatuur bekend is. Vindt men een verschil, dan zou dit te wijten kunnen zijn aan het genoemde krimpverschijnsel. Maar ook andere invloeden zijn mogelijk, om niet te vergeten de onzekerheid in de genoemde literatuurwaarden zelf. Het is beter om te ijken bij de temperatuur, waarbij gemeten wordt. Van het krimpen heeft men dan geen last, wel van de onzekerheid in de waarde van de viscositeit van het ijkgas. Behalve bij He-A mengsels hebben we steeds bij iedere temperatuur opnieuw geijkt.

Veel van de bovengenoemde onzekere factoren vallen geheel of gedeeltelijk weg bij een relatieve meting (b, c, f). Dit wordt in een volgend hoofdstuk aan de hand van de formules nog nader toegelicht (par. III-2 en 3). Naar een eventuele correctie voor de demping van het spiegeltje en het weekijzeren staafje, is nog een onderzoek gedaan. Een bepaalde meting bij 20°K werd herhaald, nadat een tweede spiegeltje en een tweede weekijzeren staafje aan de ophangnaald bevestigd waren, gelijkvormig aan de eersten. De waarden van de viscositeit, berekend uit deze beide metingen,

verschillen slechts binnen de meetnauwkeurigheid.

Onder de bovengenoemde factoren zijn er ook die onberekenbaar zijn, (d,e,g).

Als wij dan ook een nauwkeurigheid opgeven, dan is deze niet berekend, maar afgeleid uit de spreiding van resultaten, verkregen door op verschillende tijden en onder verschillende omstandigheden de viscositeit te bepalen. Zo komen we op 1 à 2% in de absolute waarde van de viscositeit bij kamertemperatuur en bij de temperaturen van vloeibare propaan en vloeibare zuurstof. En 2 à 3% bij vloeibare-waterstoftemperaturen. De relatieve nauwkeurigheid van metingen die op één dag verricht zijn, is echter groter. Hiervoor kunnen we zeker de helft van bovengenoemde percentages opgeven.

HOOFDSTUK III

VERWERKING VAN DE EXPERIMENTELE RESULTATEN

1. De indringdiepte.

In onze experimenten schommelt de schijf tussen twee vaste schijven. Als de onderlinge afstand, de z.g. *plaatafstand* klein genoeg is, dan zal de demping van de schommelende schijf afhankelijk zijn van deze afstand. Maar dan moeten de vaste schijven aangebracht worden binnen de afstand waarover de oscillatie in het gas doordringt. Een maat hiervoor is de *indringdiepte* (λ).

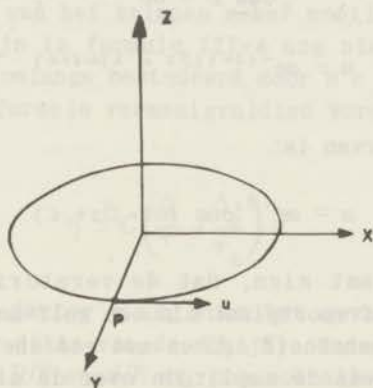


Fig. III-1

De beweging van de oscillerende schijf.

Denken we nu even dat de schommelende schijf in een vloeistof hangt en beschouwen we dan de beweging van een volume-element $dx dy dz$ in de vloeistof, loodrecht boven punt P ($x=0, y=R$), fig. III-1. We stellen nu dat de gemiddelde snelheid van dit volume-element alleen een x -component heeft, dus $\bar{v}_x = u$, hetgeen overeenkomt met de veronderstelling, dat de vloeistof in laminaire beweging is. De hydrodynamische bewegingsvergelijking van dit volume-element heeft nu de eenvoudige vorm:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\eta}{\rho} \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad (\text{III-1})$$

Voor $z=0$ is de beweging van de vloeistof gelijk aan die van de schijf:

$$u = a e^{i(\omega t + \epsilon)},$$

Dat is een periodieke beweging met periode $\tau = 2\pi/\omega$.

Ingevuld in (III-1) geeft dit:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = \frac{\rho i \omega}{\eta} u.$$

De oplossing van deze vergelijking luidt:

$$u = A e^{(1+i)\beta z} + B e^{-(1+i)\beta z}, \text{ met } \beta = \sqrt{\frac{\omega \rho}{2\eta}} = \sqrt{\frac{\pi \rho}{\eta \tau}}.$$

Wanneer de randvoorwaarden zijn: $z = \infty$, $u = 0$, dus $A = 0$ en: $z = 0$, $u = a e^{i(\omega t + \epsilon)}$, dus $B = a e^{i(\omega t + \epsilon)}$, wordt de oplossing:

$$u = a e^{-(1+i)\beta z + i(\omega t + \epsilon)}.$$

Het reële deel hiervan is:

$$u = a e^{-\beta z} \cos(\omega t - \beta z + \epsilon) \quad (\text{III-2})$$

Deze formule laat zien, dat de verstoring zich vanaf de schommelende schijf voortplant als een golf met golflengte $2\pi/\beta$, een voortplantingssnelheid ω/β en met een snel afnemende amplitude. Het verval van de amplitude over de afstand $1/\beta$ is $1/e$.

Deze afstand noemt men de indringdiepte $\lambda = \frac{1}{\beta} = \sqrt{\frac{\eta \tau}{\rho}}$ (III-3)

Bovenstaande berekening geldt als er geen dichtheidsverandering optreedt, dus eigenlijk alleen voor vloeistoffen. Voor gassen gebruikt men deze formule echter ook en dit is bij niet te kleine indringdiepte verantwoord.

Bij het vermelden van onze resultaten geven we de indringdiepte, die steeds groter was dan de plaatafstand, op.

2. De relatie tussen de viscositeit en het logarithmisch decrement.

De relatie tussen de viscositeit en het logarithmisch decrement, die geldig is in het geval dat de plaatafstand kleiner is dan de indringdiepte, is het eerst afgeleid door M a x w e l l ²⁶⁾

in 1866. Wij geven hem kortweg als:

$$\eta = C \left(\frac{\Delta}{\tau} - \frac{\Delta_0}{\tau_0} \right) \quad (\text{III-4})$$

waarin Δ is het logarithmisch decrement,

τ is de periode van de schommeling en

Δ_0 en τ_0 zijn de overeenkomstige grootheden in vacuum.

C is een constante, die afhangt van de afmetingen van het toestel (plaatafstand D , straal van de schijf R) en het traagheidsmoment van de schijf. Zorgen wij er voor dat deze grootheden bij meting en ijking dezelfde waarde hebben, dan valt de factor C bij een relatieve meting geheel weg. Daarom is het aan te bevelen om de ijking en de meting bij dezelfde temperatuur uit te voeren, daar anders tengevolge van het krimpen zeker moeilijkheden ontstaan.

Randeffecten zijn in formule III-4 nog niet in rekening gebracht. Deze zijn onlangs bestudeerd door Newell²⁷⁾, waarbij bovenstaande formule vermenigvuldigd wordt met een correctiefactor a :

$$\eta = C \left(\frac{\Delta}{\tau} - \frac{\Delta_0}{\tau_0} \right) a \quad (\text{III-5})$$

Newell leidt de factor a af, voor het geval dat $\lambda \gg 2D+d$ en $R \gg 2D+d$ (d is de dikte van de schijf). Onder deze voorwaarden hangt a alleen van D/R en d/R af, dus ook alleen van de afmetingen van het toestel waardoor deze factor eveneens bij een relatieve meting wegvalt. Als aan de eerste van deze voorwaarden niet voldaan is, dus als de indringdiepte niet groot genoeg is, dan zal a ook van λ afhangen. Men moet dan zorgen, dat λ bij meting en ijking dezelfde waarde heeft, als men wil dat a nog steeds zal wegvallen.

In ons toestel was $R/(2D+d) \approx 4$ bij de eerste serie metingen, resp. 7,3 bij de tweede serie metingen met kleinere plaatafstand. Verder neemt de indringdiepte bij de verschillende metingen zodanige waarden aan, dat $\lambda/(2D+d)$ tussen $2\frac{1}{2}$ en 50 ligt. Nemen we aan dat met deze getallen aan de voorwaarden voldaan is, dan kunnen we met de formule van Newell de factor a berekenen. Deze bedraagt 1,27 resp. 1,15. Overigens zijn deze waarden voor ons verder van geen belang, omdat we op grond van het bovenstaande mogen stellen, dat de factor a bij onze relatieve metingen wegvalt.

Voor verdere gegevens over deze formule verwijzen we naar het proefschrift van C o r e m a n s ²⁸⁾.

3. De demping van het spiegeltje.

Het spiegeltje, dat samen met het stukje weekijzer aan de ophangnaald bevestigd is, zal ook bijdragen tot de demping. Metingen hiervan zijn gedaan door C o r e m a n s ²⁸⁾ en daarbij bleek dat de extra demping evenredig is met de viscositeit van het gas, waarin het spiegeltje beweegt (η_s). We bekijken het gevolg hiervan voor onze metingen en schrijven voor η :

$$\eta = \left(\frac{\Delta}{\tau} - \frac{\Delta_o}{\tau_o} - \frac{\Delta_s}{\tau} \right)$$

We stellen $\frac{\Delta_s}{\tau} = \frac{k}{C} \eta_s$ en vinden dan:

$$\eta + k\eta_s = C \left(\frac{\Delta}{\tau} - \frac{\Delta_o}{\tau_o} \right)$$

$$\eta = C \left(\frac{\Delta}{\tau} - \frac{\Delta_o}{\tau_o} \right) \frac{1}{1 + k\eta_s/\eta}$$

Wanneer de meting verricht wordt bij kamertemperatuur dan is $\eta_s/\eta = 1$. De factor $1+k$ valt er dan bij relatieve metingen uit. Wanneer echter bij lage temperatuur gemeten wordt, dan zal $\eta_s/\eta \neq 1$ zijn, aangezien het spiegeltje zich steeds in het gas op kamertemperatuur bevindt. Als bovendien η_s/η in het ijkgas een andere waarde heeft dan in het gas waaraan men meet, dan treedt ook bij een relatieve meting een correctie op. Dit effect is het grootste bij de laagste temperaturen. Voor helium geldt $\eta_{293}/\eta_{20} = 5,6$; $\eta_{293}/\eta_{90} = 2,2$ en b.v. voor waterstof geldt: $\eta_{293}/\eta_{20} = 8$; $\eta_{293}/\eta_{90} = 2,3$. Daarom hebben wij de invloed van dit effect getoetst bij 20°K, door tweemaal de viscositeit van enkele gasen experimenteel te bepalen, zonder rekening te houden met een correctie voor het spiegeltje, terwijl er achtereenvolgens één of twee spiegeltjes aan de ophangnaald bevestigd waren. Binnen de meetnauwkeurigheid werd geen systematisch verschil geconstateerd, hetgeen niet in tegenspraak is met de metingen van C o r e m a n s ²⁸⁾, daar wij een ander toestel hadden.

Uit de beschouwingen van par. 2 en 3 volgt dat de viscositeit van een gas, bij gebruik van helium als ijkgas, berekend kan worden uit de logarithmische decrementen (Δ en Δ_{He}) met de eenvoudige formule:

$$\eta = \eta_{\text{He}} \frac{\Delta/\tau - \Delta_0/\tau_0}{(\Delta/\tau)_{\text{He}} - \Delta_0/\tau_0} \quad (\text{III-6})$$

4. De viscositeit van het ijkgas.

a) Wij hebben helium gekozen voor onze ijkings. Het is dus noodzakelijk om de viscositeit van dit gas van 293 - 14°K te kennen. Daartoe hebben we een uitgebreid literatuuronderzoek ingesteld. De bepalingen van de viscositeit van helium zijn gedaan:

- 1) absoluut (stroming door een capillair),
- 2) relatief (capillair, oscillerende schijf, roterende cylinder en vallende oliedruppel).

De relatieve metingen zijn gedaan ten opzichte van lucht van 0° of 23°C. Allereerst dienen we deze relatieve metingen te herleiden op een zelfde waarde van de viscositeit van lucht. Daartoe nemen we aan, dat:

- 1e. in lucht van 23°C: $\eta = 183,40 \mu\text{P}$ (Bearden²⁰⁾).
- 2e. in lucht tussen 0 en 30°C: $\Delta\eta = 0,494 \mu\text{P/graad}$.

Dit laatste getal is een gemiddelde van drie onderzoeken:

$$\Delta\eta = 0,493 \mu\text{P/graad} \quad \text{Millikan }^{29)}$$

$$\Delta\eta = 0,495 \mu\text{P/graad} \quad \text{Banarjea en Plattanaik }^{30)}$$

$$\Delta\eta = 0,494 \mu\text{P/graad} \quad \text{Bearden }^{20)}$$

Met behulp hiervan berekenen we dan:

$$3e. \text{ in lucht van } 0^\circ\text{C} : \eta = 172,0 \mu\text{P}.$$

b) In tabel III-1 geven we een lijst van onderzoekers, die de viscositeit van helium bepaald hebben, met hun methode, het temperatuurgebied en de correctie die wij op hun waarnemingen hebben toegepast, in verband met hun verschillende ijkwaarden. Verder geven wij, voor zover dit uit de resultaten te bepalen was, de helling van de viscositeit - temperatuurcurve tussen 0 en 30°C. Grafisch hebben we uit de gecorrigeerde resultaten

van de eerste 12 onderzoekers de viscositeit van helium bij 23°C (296,15°K) bepaald. Het resultaat staat in tabel III-2 met het groepsgemiddelde. Vergelijken wij de groepsgemiddelden met de uitkomst voor de roterende cylinder, aangezien de nauwkeurigste metingen met de roterende cylinder verricht zijn, dan zien we dat de oscillerende-schijfwaarde hieraan gelijk is, dat de waarde van Rankine hiervan weinig verschilt en dat de capillaire metingen deels hierboven en deels hieronder liggen. Het meetresultaat met de oliedruppel ligt hoger, maar deze meting laten wij verder buiten beschouwing. Op grond van deze gemiddelden hebben wij voor onze ijking de waarde gekozen van de roterende-cylindermethode, dus:

$$\text{in helium van } 23^{\circ}\text{C: } \eta = 197,5 \mu\text{P.}$$

Nemen we als gemiddelde helling tussen 0 en 30°C de waarde 0,46 $\mu\text{P/graad}$, dan vinden we:

$$\text{in helium van } 0^{\circ}\text{C: } \eta = 186,9 \mu\text{P.}$$

TABEL III-1

Overzicht van de metingen van de viscositeit van helium.				
Naam	Methode	Temperatuurgebied °K	Toegepaste correctie %	$\Delta\eta$ (0-30°C) $\mu\text{P/graad}$
States 31)	roterende cyl., rel.	296,15	+0,6	
Vogel 32)	oscill. schijf, rel.	273-21	-0,22	0,46
Günther 33)	oscill. schijf, rel.	273-15,7	-0,22	0,45
Johnston en Grilly 34)	oscill. schijf, rel.	293-80	+0,05	0,49 ⁵
Trautz en Binkele 22)	capillair, rel.	293-523	+0,6	0,45
Trautz en Zink 22)	capillair, rel.	291,8-1090	+0,6	
Trautz en Zimmerman 22)	capillair, rel.	273-90	+0,6	
Schultze 35)	capillair, abs.	288-458		0,47
Schmitt 21)	capillair, abs.	456-80		0,47
Gille 36)	capillair, abs.	273-373		0,46
Rankine 24)	gewijz. capill., rel.	286,3-372,8	-0,22	0,44
Ishida 25)	vallende druppel, rel.	296,15	+0,6	
Kamerlingh Onnes en Weber 23)	capillair, rel.	250-15	-0,9	
Itterbeek en Keesom 37)	oscill. schijf, rel.	90-14	-0,9	
Itterbeek en Paemel 38)	oscill. schijf, rel.	90-15	-0,9	
Coremans e.a. 18)	oscill. schijf, rel.	80-20	-0,9	

TABEL III-2

De viscositeit van helium bij 23°C volgens verschillende waarnemers.				
Methode	Naam	Jaartal	$\eta_{\text{He}}(23^{\circ}\text{C})$ μP	Groepsgem. $\eta_{\text{He}}(23^{\circ}\text{C})$ μP
rot. cyl.	States	1923	197,5	197,5
osc. schijf	Vogel	1914	197,8	197,5
	Günther	1924	197,7	
	Johnston en Grilly	1942	196,9	
capillair (Trautz)	Trautz en Binkele	1930	196,6	196,4
	Trautz en Zink	1930	197,6	
	Trautz en Zimmerman	1935	195,0	
capillair (Univ. Halle)	Schultze	1901	200,3	199,9
	Schmitt	1909	199,7	
	Gille	1915	199,8	
gewijzigd capillair	Rankine	1910	198,2	198,2
vallende oliedruppel	Ishida	1923	199,3	199,3

c) Bij 20,4°K geven Günther, Kamerlingh Onnes en Weber, Van Itterbeek en Keesomen Van Itterbeek en Van Paemel binnen $\frac{3}{4}\%$ dezelfde waarde voor de viscositeit van helium, na correctie voor de ijking. (Deze onderzoekers ijken met helium van 0°C en nemen als viscositeit 188,7 μP . Wij vinden hiervoor 186,9 μP , dus corrigeren we met - 0,9%). Wij kiezen de gecorrigeerde waarde van Kamerlingh Onnes en Weber voor onze ijking, dus:

$$\text{in helium van } 20,4^{\circ}\text{K: } \eta = 35,0 \mu\text{P.}$$

d) Na deze punten vastgelegd te hebben, zoeken we naar de curve voor het temperatuurgebied van 20 - 296°K. Wanneer we de resultaten van de verschillende onderzoekers uitzetten in een $\log \eta - \log T$ grafiek, dan krijgen we de indruk dat de meeste waarnemers een curve vinden die enigszins gekromd is naar de $\log T$ - as, in tegenstelling tot Kamerlingh Onnes en Weber, welke een rechte lijn vinden met een helling van 0,647. Keesom³⁹⁾ trekt deze lijn door tot 1100°K. Een sterk argument tegen deze rechte lijn is, dat de helling bij kamertemperatuur volgens alle waarnemers groter is dan 0,647, namelijk 0,686 hetgeen overeenkomt met $\Delta\eta = 0,46 \mu\text{P/graad}$, zie tabel III-1. In het gebied van 20 - 80°K vinden Coremans e.a. weer de helling van Kamerlingh Onnes en Weber, namelijk 0,647.

e) Eén en ander heeft ons er toe geleid om voor onze ijkingsen een $\log \eta - \log T$ grafiek te tekenen, die gaat door de in b) en c) genoemde punten en die daarenboven zo goed mogelijk door de overige experimentele punten gaat, met dien verstande, dat de helling van 20 - 80°K ca. 0,647 is en van 273 - 300°K ca. 0,686.

Opmerking. Keyes ^{39a)} gebruikt weer een rechte lijn, maar met een helling van 0,676. Dat is dus steiler dan de lijn van Keesom, maar bij kamertemperatuur iets minder steil dan onze kromme.

f) Beneden 20°K liggen de experimentele punten, waarvan de nauwkeurigheid niet hoog is, boven de geëxtrapoleerde ijkcurve. We hebben van 14 - 20°K een lijn door deze experimentele punten getrokken en daarop geijkt. In dit temperatuurgebied beschikken we dus niet over nauwkeurige waarden van de viscositeit van helium.

g) De viscositeitscoëfficiënten van helium, die wij gebruikten voor onze ijkingsen, werden uit bovengenoemde grafiek afgelezen. In tabel III-3 staan de waarden vermeld.

TABEL III-3

De viscositeit van helium.			
T °K.	η μP	T °K	η μP
14,4	28,5	192,5	148,9
20,4	35,0	193,4	149,2
71,5	78,6	196,0	150,4
72,0	79,0	229,0	166,4
72,3	79,2	229,5	166,6 ⁵
81,1	85,3	291,1	195,1
90,1	91,1	293,1	196,1
90,2	91,2		
90,3	91,2		

5. Resultaten van helium-argon mengsels.

Bij het meten van He-A mengsels hebben we steeds bij kamertemperatuur met waterstof en niet met helium geijkt, uitgaande van $\eta_{H_2} (20^\circ C) = 87,5 \mu P$. Dankzij het feit, dat in dit mengsel één der componenten helium is, kunnen we de gevolgen van dit ijk laten zien in tabel III-4.

TABEL III-4

Vergelijking van de viscositeit van helium uit tabel III-3 en de ongecorrigeerde experimentele waarden uit ref. 40).					
Temp. °K	η_{He} ongecorrigeerd volgens ref. 40) μP	η_{He} volgens tabel III-3 μP	Verskil %	Aangenomen correctie %	Temperatuureffect %
291,1	191,3 - 193,5	195,1	0,8-2,0	1,5	0
229,5	162,7 - 164,2	166,6	1,5-2,4	1,5	0
192,5	144,8 - 147,1	148,9	1,2-2,8	1,5	0
90,2	91,2	91,2	0	0	- 1,5
81,1	85,9	85,3	- 0,7	- 0,7	- 2,2
72,0	79,8	79,0	- 1	- 1	- 2,5

Het verschil van 0,8 à 2,0% bij kamertemperatuur moet geweten worden aan de foutieve waarde van de viscositeit van waterstof bij kamertemperatuur en we concluderen, dat we deze viscositeit 1,5% hoger hadden moeten nemen, dus 88,8 μP in plaats van 87,5 μP . Wanneer wij dezelfde correctie bij de propaan temperaturen toepassen, dan vinden we daar ook binnen de meetnauwkeurigheid de juiste waarde voor de viscositeit van helium. Bij lagere temperaturen ontstaan dan echter grotere verschillen, zoals blijkt uit de laatste kolom, welke wij op rekening van het krimpen stellen. We hebben de correcties uit de voorlaatste kolom toegepast op alle resultaten, zoals die gepubliceerd zijn door R i e t v e l d, V a n I t t e r b e e k e n v a n d e n B e r g 40).

Bijzonderheden van deze meting zijn:

Werkwijze: volgens par. II-6a.

Plaatafstand: $D = 1,5$ mm.

Torsiedraad: lengte 60 mm; diameter 25 μ .

Periode: $\tau = 18,60$ sec.

Nuldemping: $\Delta_o/\tau_o = 0,000023$ (minimaal $\frac{3}{4}\%$ van de totale demping, maximaal $2\frac{1}{2}\%$).

Drukken: Alle metingen werden bij een druk van ca. 4 cm Hg gedaan.

Indringdiepte: Voor de zuivere componenten geven we in tabel III-5 de waarden van $\lambda/(2D+d)$, berekend voor een druk van 4 cm Hg. We zien hieruit dat aan de eis $\lambda \gg 2D+d$ (par. III-2) bij helium ruim voldaan is, maar bij argon bij de zuurstof temperaturen is dit twijfelachtig; er werd echter geen correctie aangebracht.

Concentratieverandering door thermodynamische diffusie: Deze verandering is te berekenen uit de experimentele gegevens van

Van I t t e r b e e k en D e T r o y e r⁴¹⁾ tezamen met de bekende afmetingen van ons toestel (par. II-3). De verandering is het grootst bij de vloeibare-zuurstoftemperaturen in een mengsel van 50%. Dan treedt een toename van de argonconcentratie van 0,6% op, hetgeen overeenkomt met een verschil van 2^o/oo in de viscositeit en dit effect verwaarlozen we.

TABEL III-5

Waarde van $\lambda/(2D+d)$ bij de metingen van He-A mengsels.						
$T(^{\circ}K)$	291,1	229,5	192,5	90,2	81,1	72,0
Component						
He	29	24	20	11	10	9
A	10	8	7	3	3	3

De resultaten, gecorrigeerd met de percentages uit tabel III-4, zijn vermeld in tabel III-6 en getekend in fig. III-2. Uit deze

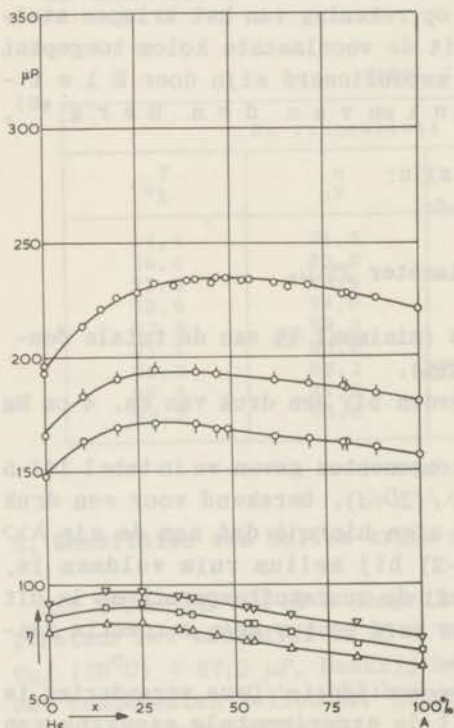


Fig. III-2

De viscositeit van He-A mengsels.

- 291,1^oK
- 229,5^oK
- 192,5^oK
- ▽ 90,2^oK
- 81,1^oK
- △ 72,0^oK

figuur werden de waarden afgelezen, die in tabel III-7 staan; deze waarden zullen dienen voor de berekeningen in hoofdstuk IV.

TABEL III-6

Viscositeit van He-A mengsels (in μP).									
$T(^{\circ}\text{K})$				$T(^{\circ}\text{K})$					
Conc. % A	291,1	229,5	192,5	Conc. % A	291,1	90,2	81,1	72,0	
0	194,1	165,9	148,1	0	196,4	91,2	85,3	79,0	
10,3	213,3	182,6	163,1	15,5	220,9	97,1	89,6	82,6	
19,6	226,2	190,2	168,9	25,2	228,0	96,9	91,3	83,7	
29,8	232,4	194,6	171,3	35,1	230,9	94,8	87,7	80,0	
40,6	233,9	193,5	170,6	38,5	233,0	93,5	86,6	79,3	
46,1	234,6	192,4	168,3	45,2	232,7	--	84,9	77,0	
49,0	234,4	---	168,7	53,2	233,7	89,5	82,2	74,9	
61,8	232,8	189,9	164,9	55,1	234,1	88,9	82,2	74,4	
70,8	231,5	188,2	163,7	65,2	230,4	86,1	79,1	71,4	
79,9	227,4	186,6	161,8	82,6	226,1	82,8	73,2	67,2	
80,4	227,7	186,0	162,0	100	220,9	76,0	70,0	62,9	
88,6	225,6	183,5	159,8						
100	220,6	179,5	156,1						

TABEL III-7

Viscositeit van He-A mengsels, afgelezen uit fig. III-2 (in μP).							
$T(^{\circ}\text{K})$		291,1	229,5	192,5	90,2	81,1	72,0
Conc. % A							
0		195,1	166,6	148,9	91,2	85,3	79,0
25		229,1	192,6	170,9	96,7	89,7	82,2
50		233,9	192,0	168,1	90,3	83,5	75,9
75		229,2	186,8	162,3	83,3	76,4	69,0
100		220,9	180,7	156,3	76,0	70,0	63,0
Maximum		234,0	193,8	171,4	96,9	90,0	82,7
Conc. v.h. max.		46%	34%	31%	21%	20%	18%

6. Resultaten van neon-argon mengsels.

Hier hebben we geijkt met heliumgas bij kamertemperatuur, uitgaande van de ongecorrigeerde viscositeitswaarde van States. Volgens tabel III-1 moeten daarom al onze getallen 0,6% hoger liggen (ref.42). Passen we verder als correctie toe de getallen uit de laatste kolom van tabel III-4, dan hebben we ook zo goed mogelijk het temperatuureffect in rekening gebracht. Alleen tijdens de meting bij $72,3^{\circ}\text{K}$ werd geijkt met helium bij $72,3^{\circ}\text{K}$.

Hier is geen temperatuurcorrectie nodig. Nog wel een correctie van - 0,8% omdat we voor de viscositeit van helium bij 72,3^oK 79,8 μ P in plaats van 79,2 μ P gebruikt hebben. Aldus ontstaat tabel III-8, bevattende de resultaten van de meting van de viscositeit van Ne-A mengsels.

TABEL III-8

Viscositeit van Ne-A mengsels.									
291,1 ^o K		229,0 ^o K		193,4 ^o K		90,3 ^o K		72,3 ^o K	
Conc. % A	η μ P	Conc. % A	η μ P	Conc. % A	η μ P	Conc. % A	η μ P	Conc. % A	η μ P
0	315,3	0	268,6	0	236,6	0	134,0	0	116,3
16,9	297,9	16,5	251,5	17,0	219,2	16,3	122,6	16,1	104,8
32,3	281,0	33,5	235,3	32,9	203,9	32,7	110,6	32,3	94,4
49,7	265,2	43,1	227,2	50,2	188,6	48,3	100,9	50,1	84,5
67,6	248,4	50,2	219,5	66,9	174,2	67,1	91,4	67,1	76,4
83,2	235,3	65,1	207,5	83,0	164,8	83,9	84,3	83,0	69,4
100	222,4	83,2	193,6	100	153,8	100	76,8	100	63,3
		100	180,8						

Bijzonderheden van deze meting zijn:

Werkwijze: volgens par II-6b.

Plaatafstand: $D = 1,5$ mm.

Torsiedraad: lengte 120 mm; diameter 32 μ , resp. 36 μ (alleen bij de meting van 90,3^oK).

Periode: $\tau = 13,50$ sec, resp. $\tau = 16,15$ sec (90,3^oK).

Nuldemping: $\Delta_o/\tau_o = 0,000140$, resp. $\Delta_o/\tau_o = 0,000113$ (90,3^oK). (minimaal 3% van de totale demping, max. 13%).

Drukken: Alle metingen werden bij ca. 4 cm Hg gedaan.

Indringdiepte: Voor de zuivere componenten geven we in tabel III-9 de waarden van $\lambda/(2D+d)$, berekend voor een druk van 4 cm Hg. We zien hieruit dat aan de eis $\lambda \gg 2D+d$ bij lage temperaturen nauwelijks is voldaan, terwijl bij de ijking hier wel aan voldaan is; $\lambda/(2D+d) = 25$. We brengen hiervoor geen correctie aan.

Concentratieverandering door thermodiffusie: Deze verandering berekenen we uit de experimentele gegevens van Grew, Johnson en Neal⁴³⁾. De verandering bedraagt maximaal een toename van 0,2% in de argon-concentratie, hetgeen overeenkomt met een verschil van minder dan 2^o/oo in de viscositeit en dit effect verwaarlozen we.

TABEL III-9

Waarde van $\lambda/(2D+d)$ bij de metingen van Ne-A mengsels.						
Component	$T(^{\circ}K)$					
		291,1	229,0	193,4	90,3	72,3
Ne		14	11	10	5	4
A		8	7	6	3	2½

In fig. III-3 zijn de resultaten van tabel III-8 grafisch weergegeven. Uit deze grafiek bepalen we de viscositeitswaarden van tabel III-10.

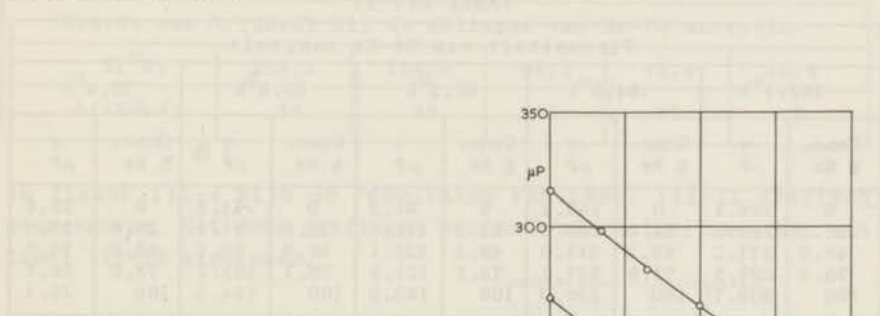
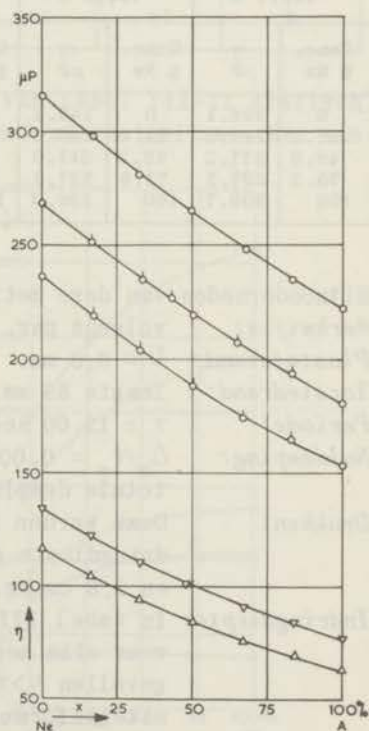


Fig. III-3

De viscositeit van Ne-A mengsels.

- 291,1^oK ▽ 90,3^oK
 ◌ 229,0^oK △ 72,3^oK
 ◐ 193,4^oK



TABEL III-10

Viscositeit van Ne-A mengsels, afgelezen uit fig. III-3 (in μP).						
Conc. % A	$T(^{\circ}\text{K})$					
		291,1	229,0	193,4	90,3	72,3
0		315,3	268,6	236,6	134,0	116,3
25		289,5	243,3	211,2	116,1	98,9
50		264,6	220,3	188,3	100,4	84,1
75		242,1	199,8	169,4	87,5	72,6
100		222,4	180,8	153,8	76,8	63,3

7. Resultaten van helium-neon mengsels.

De ijking werd verricht met heliumgas bij de temperatuur, waar-
bij de meting werd gedaan. We kunnen dus zonder correctie de re-
sultaten uit ref. ⁴⁴⁾ overnemen, zie tabel III-11.

TABEL III-11

Viscositeit van He-Ne mengsels.									
293,1 ^o K		194,0 ^o K		90,2 ^o K		65,8 ^o K		20,4 ^o K	
Conc. % Ne	η μP	Conc. % Ne	η μP	Conc. % Ne	η μP	Conc. % Ne	η μP	Conc. % Ne	η μP
0	196,1	0	149,3	0	91,2	0	74,5	0	35,0
26,2	247,6	24,4	188,2	25,1	113,5	25,8	91,5	25,6	36,7
49,8	277,2	48,2	211,0	49,1	125,1	50,9	99,6	49,2	36,9
75,2	297,3	75,9	227,3	75,5	131,9	76,1	103,2	72,0	36,1
100	309,7	100	236,0	100	135,0	100	104,5	100	35,1

Bijzonderheden van deze meting zijn:

Werkwijze: volgens par. II-6b.

Plaatafstand: $D = 0,6$ mm.

Torsiedraad: lengte 89 mm; diameter 35 μ .

Periode: $\tau = 13,00$ sec.

Nuldemping: $\Delta_o/\tau_o = 0,000081$ (minimaal 1%, maximaal 8% van de totale demping).

Drukken: Deze werden zo gekozen, dat per meetserie de in-
dringdiepte gelijk bleef. Ze varieerden tussen 0,7
en 5,8 cm Hg.

Indringdiepte: In tabel III-12 geven we de waarde van $\lambda/(2D+d)$
voor elke meetserie en we zien, dat in bijna alle
gevallen $\lambda \gg 2D+d$. De correctiefactor in de visco-
siteitsformule (par. III-2) is dan onafhankelijk

van λ . Het was dan ook overbodig om voor een gelijkblijvende indringdiepte te zorgen, met uitzondering van de serie bij 20,4°K, waar dit nog wel gewenst was.

Concentratieverandering door thermodiffusie: De experimentele gegevens hierover ontleen we aan De Troyer, Van I t t e r b e e k en v a n d e n B e r g ⁴⁵). De grootste verandering is een toename van 7°/oo in de neon-concentratie bij 90°K. Dit komt neer op een verwaarloosbare correctie in de viscositeit van 2°/oo. We merken op, dat bij 20,4°K de scheiding door thermodiffusie wel groter is, maar dat de grotere temperatuurverhouding (293/20) maakt, dat de concentratieverschuiving in het gedeelte waar de oscillerende schijf hangt, procentueel toch minder is dan bij 90°K.

TABEL III-12

Waarde van $\lambda/(2D+d)$ bij de metingen van He-Ne mengsels.					
$T(^{\circ}\text{K})$	293,1	194,0	90,2	65,8	20,4
$\lambda/(2D+d)$	36	26	16	11	5

In figuur III-4 zijn de resultaten van tabel III-11 grafisch weergegeven. Uit deze grafieken werden de viscositeitswaarden van tabel III-13 afgelezen.

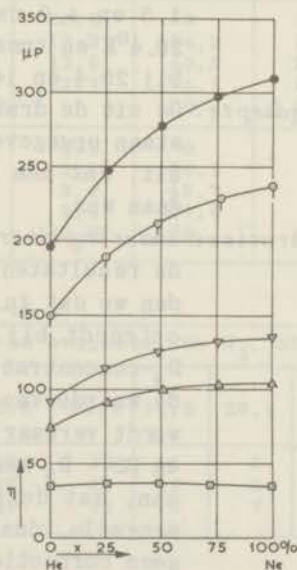


Fig. III-4

De viscositeit van He-Ne mengsels.

- 293,1°K △ 65,8°K
- 194,0°K □ 20,4°K
- ▽ 90,2°K

TABEL III-13

Viscositeit van He-Ne mengsels, afgelezen uit fig. III-4 (in μP).					
Conc. % Ne	T ($^{\circ}\text{K}$)				
	293,1	194,0	90,2	65,8	20,4
0	196,1	149,3	91,2	74,5	35,0
25	246,0	188,7	113,5	91,1	36,7
50	277,3	212,2	125,4	99,3	36,9
75	297,1	226,8	131,8	103,2	36,1
100	309,7	236,0	135,0	104,5	35,1

8. Resultaten van mengsels van waterstofisotopen H_2 , HD en D_2 .

De ijking werd gedaan met heliumgas, bij de gewenste temperatuur. De resultaten staan in tabel III-14, zie ref. ⁴⁴).

Bijzonderheden van deze meting zijn:

Werkwijze: volgens par. II-6b.

Plaatafstand: $D = 0,6$ mm.

Torsiedraad: lengte ca. 10 cm; diameter ca. 36μ .

Periode: $\tau = 12,42$ sec.

Nuldemping: $\Delta_o/\tau_o = 0,00015$ (minimaal 4% van de totale demping; maximaal 38% bij $14,4^{\circ}\text{K}$).

Drukken: Deze werden zo gekozen, dat per meetserie de indringdiepte gelijk bleef. Ze variëerden tussen 1,5 en 4,0 cm Hg voor de meeste metingen boven $20,4^{\circ}\text{K}$ en tussen 0,4 en 1,1 cm Hg voor de metingen bij $20,4$ en $14,4^{\circ}\text{K}$ (zie par. II-8).

Indringdiepte: De uit de drukken berekende waarden van $\lambda/(2D+d)$ staan opgegeven in tabel III-15. Het blijkt hieruit, dat aan de voorwaarde $\lambda \gg 2D+d$ steeds voldaan was.

Concentratieverandering door thermodiffusie: Gebruikmakend van de resultaten van Grew, Johnson en Neal ⁴³) vinden we dat in ons toestel de grootste verandering optreedt bij 90°K , namelijk een toename van de D_2 -concentratie van 3 $^{\circ}/\infty$. De invloed hiervan op de waarde van de viscositeit is slechts 2 $^{\circ}/\infty$ en wordt verwaarloosd. De thermodiffusie van H_2 - HD en HD - D_2 mengsels is niet bekend. Maar we nemen aan, dat deze niet groter is dan van H_2 - D_2 - mengsels, dus ook in deze gevallen brengen we er geen correctie voor aan.

TABEL III-14

Viscositeit van mengsels van H ₂ , HD en D ₂ .						
T °K	H ₂ - HD		H ₂ - D ₂		HD - D ₂	
	Conc. % HD	η μP	Conc. % D ₂	η μP	Conc. % D ₂	η μP
293,1	0	88,3	0	88,6	0	107,5
	24,1	92,8	24,6	88,4	25,8	111,7
	49,8	98,0	50,7	107,8	50,9	116,0
	74,8	102,0	75,3	115,6	73,6	119,9
	100	106,9	100	123,0	100	124,0
229,0	0	74,5	0	75,7	0	91,0
	19,6	78,4	24,8	83,8	24,9	94,6
	49,7	83,1	50,5	91,5	49,5	98,0
	74,8	87,2	75,5	97,8	75,5	101,6
	100	91,0	100	104,3	100	104,8
196,0	0	67,0	0	67,5	0	82,2
	23,6	70,7	25,1	75,1	24,9	85,2
	49,6	74,8	49,7	81,7	50,0	88,3
	74,6	78,1	75,3	88,0	75,0	91,2
	100	81,6	100	93,6	100	94,0
90,1	0	39,2	0	38,6	0	47,4
	25,3	41,7	26,2	43,1	23,8	49,0
	49,9	43,6	50,2	46,8	49,2	50,7
	74,1	45,3	74,5	50,0	74,9	52,5
	100	47,5	100	53,3	100	54,0
71,5	0	32,6	0	32,4	0	39,3
	25,0	34,5	24,8	35,8	25,4	40,6
	49,9	36,2	50,2	39,0	50,7	42,0
	74,9	37,9	74,9	41,6	75,5	43,4
	100	39,5	100	44,4	100	44,8
20,4	0	11,1	0	10,8	0	12,7
	24,0	11,5	33,4	11,9	24,2	13,1
	50,5	11,8	67,7	12,9	50,3	13,4
	75,4	12,1	100	13,7	75,1	13,8
	100	12,5			100	14,1
14,4	0	7,9	0	7,9	0	9,1
	25,4	8,2	26,9	8,5	26,1	9,4
	50,1	8,4	50,4	9,0	49,7	9,7
	75,7	8,7	76,0	9,4	71,6	9,9
	100	8,8	100	10,0	100	10,0

TABEL III-15

Waarde van λ/(2D+d) bij de metingen van mengsels van H ₂ , HD en D ₂ .							
T (°K)	293,1	229,0	196,0	90,1	71,5	20,4	14,4
H ₂ - HD	45	33	30	16	14	8	7
HD - D ₂	50	40	36	17	14	8	8
H ₂ - D ₂	47	44	40	17	16	7	7

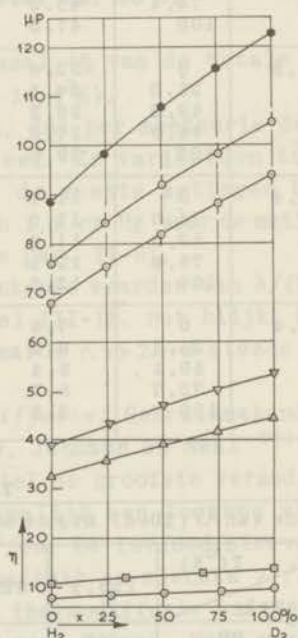
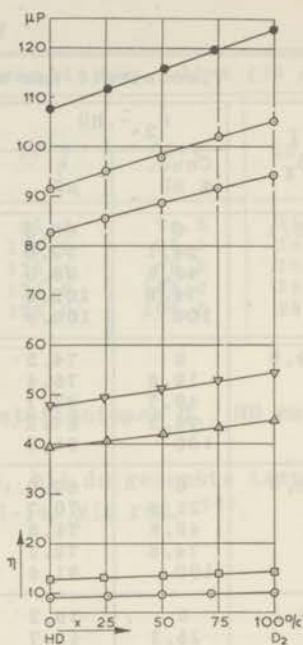
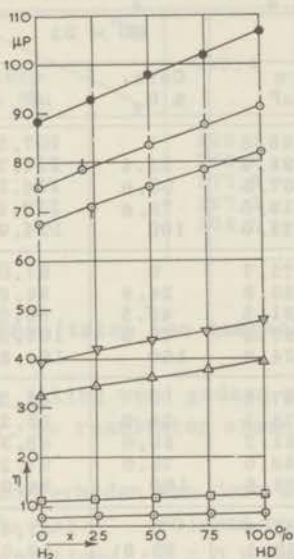


Fig. III-5, 6, 7

De viscositeit van H_2 -HD, HD- D_2 en H_2 - D_2 mengsels.

- 293,1°K ▽ 90,1°K □ 20,4°K
- 229,0°K △ 71,5°K ⊙ 14,4°K
- ⊖ 196,0°K

In fig. III-5, III-6 en III-7 staan de resultaten grafisch weergegeven en in tabel III-16 vindt men de viscositeitswaarden, die uit deze grafieken zijn afgelezen.

TABEL III-16

Viscositeit van mengsels van H ₂ , HD en D ₂ , afgelezen uit fig. III-5, 6, 7 (in μP).								
Mengsel	Conc. in % v.h. zwaarste element	$T = 293,1$ °K	$T = 229,0$ °K	$T = 196,0$ °K	$T = 90,1$ °K	$T = 71,5$ °K	$T = 20,4$ °K	$T = 14,4$ °K
H ₂ -HD	0	88,3	74,5	67,0	39,2	32,6	11,1	7,9
	25	93,1	78,9	70,8	41,4	34,5	11,5	8,1
	50	97,9	83,2	74,6	43,6	36,2	11,8	8,4
	75	102,4	87,2	78,2	45,6	37,9	12,1	8,6
	100	106,9	91,0	81,6	47,5	39,5	12,4	8,8
H ₂ -D ₂	0	88,6	75,7	67,6	38,6	32,5	10,9	8,0
	25	98,4	83,8	75,0	42,8	35,8	11,7	8,5
	50	107,4	91,4	81,8	46,7	38,9	12,4	9,0
	75	115,5	98,2	87,9	50,1	41,7	13,1	9,5
	100	123,0	104,3	93,6	53,3	44,4	13,7	10,0
HD-D ₂	0	107,5	91,0	82,2	47,4	39,3	12,7	9,1
	25	111,7	94,6	85,2	49,0	40,6	13,1	9,4
	50	115,9	98,1	88,3	50,8	42,0	13,4	9,7
	75	119,9	101,5	91,2	52,4	43,4	13,8	9,9
	100	124,0	104,8	94,0	54,0	44,7	14,1	10,0

9. Vergelijking van de meetresultaten onderling.

Aangezien bij de metingen de componenten in de verschillende combinaties in mengsels tweemaal voorkomen, kunnen we een tabel samenstellen van de viscositeiten dezer componenten, zoals die uit verschillende experimenten bepaald werden. Soms zijn hiervoor kleine omrekeningen nodig, omdat de metingen niet bij dezelfde temperatuur plaats vonden. De gegevens voor deze correcties werden bepaald uit een grafiek van η vs T .

TABEL III-17

Viscositeit van Ne, A, H ₂ , HD en D ₂ uit verschillende metingen.						
T °K	A			Ne		
	Uit He-A metingen μP	Uit Ne-A metingen μP	Vershil %	Uit He-Ne metingen μP	Uit Ne-A metingen μP	Vershil %
291,1	220,6	222,4	0,8	308,3	315,3	2,2
229,0	179,2	180,8	0,9	-----	268,6	---
193,4	156,8	153,8	1,9	235,5	236,6	0,5
90,3	76,1	76,8	0,9	135,1	134,0	0,8
72,3	63,1	63,3	0,3	112,5	116,3	3,2

Vervolg tabel III-17

T °K	H ₂			HD			D ₂		
	Uit H ₂ -HD μP	Uit H ₂ -D ₂ μP	Versch. %	Uit H ₂ -HD μP	Uit HD-D ₂ μP	Versch. %	Uit H ₂ -D ₂ μP	Uit HD-D ₂ μP	Versch. %
293,1	88,3	88,6	0,3	106,9	107,5	0,6	123,0	124,0	0,8
229,0	74,5	75,7	0,3	91,0	91,0	0	104,3	104,8	0,5
196,0	67,0	67,5	0,7	81,6	82,2	0,7	93,6	94,0	0,4
90,1	39,2	38,6	1,5	47,5	47,4	0,2	53,3	54,0	1,2
71,5	32,6	32,4	0,6	39,5	39,3	0,5	44,4	44,8	1,0
20,4	11,1	10,8	2,7	12,5	12,7	1,6	13,7	14,1	3,0
14,4	7,9	7,9	0	8,8	9,1	3,4	10,0	10,0	0

Deze tabel geeft een indruk van de meetnauwkeurigheid. Op enige uitzonderingen na zijn de verschillen maar 1 à 2% bij alle temperaturen tot 70°K en 2 à 3% bij de lagere temperaturen.

HOOFDSTUK IV

BESCHOUWING VAN DE RESULTATEN

1. Berekening van η_{12} uit de experimentele gegevens.

In hoofdstuk I is de theorie van Chapman en Enskog samengevat. Uit deze theorie volgt formule I-13 voor de viscositeit van een gasmengsel, zie par. I-2.6. In de formule komt natuurlijk ook de wisselwerking voor tussen ongelijke moleculen. In de eerste plaats in de grootheid η_{12} en daarnaast ook in A_{12}^* . Om iets van deze wisselwerking te kunnen zeggen, hebben wij uit onze experimentele gegevens, namelijk uit de viscositeit van de componenten en de viscositeit van een mengsel van een bepaalde concentratie, met behulp van de klassieke waarde van A_{12}^* zoals die volgt uit de Lennard - Jones 12-6 potentiaal, de grootheid η_{12} berekend door het oplossen van de volgende vierkantsvergelijking:

$$bl(\eta_m - \eta_1 - \eta_2)\eta_{12}^2 - \left[a\left(1 - \frac{\eta_m}{\eta_1}\right) + c\left(1 - \frac{\eta_m}{\eta_2}\right) + b(1 - f) \right] \eta_{12} + b\eta_m = 0$$

waarin

$$a = x_1^2(1 + fM_1/M_2)$$

$$c = x_2^2(1 + fM_2/M_1)$$

$$b = 2x_1x_2$$

$$f = 0,6 A_{12}^*(T_{12}^*)$$

$$l = \frac{(M_1 + M_2)^2}{4M_1M_2} \cdot \frac{f}{\eta_1\eta_2}$$

η_m = viscositeit van het mengsel.

De parameter ϵ_{12} die voorkomt in het argument van A_{12}^* werd berekend met de combinatieregels $\epsilon_{12} = (\epsilon_1\epsilon_2)^{1/2}$.

De gevolgde manier is zeker verantwoord, aangezien A_{12}^* in formule I-13 weinig invloed heeft. Door berekening hebben we vastgesteld, dat een verandering van 10% in A_{12}^* slechts een wijziging van maximaal 2% en in de meeste gevallen minder dan 1%, zie tabel IV-1, in η_{12} tengevolge heeft. Om dezelfde reden was het

ook verantwoord om η_{12} uit de experimenten te berekenen in gevallen waar quantuminvloeden optreden. Immers in fig. I-4, par. I-5.3 zien we dat de veranderingen van A_{12}^* t.g.v. quantuminvloeden ook hoogstens van de orde van 10% zijn.

De berekening van η_{12} hebben we voor onze zes mengsels steeds driemaal uitgevoerd, namelijk voor concentraties van 25% en 50% en 75%. De resultaten staan in tabel IV-1, tezamen met de berekende invloed van een variatie in A_{12}^* .

TABEL IV-1

η_{12} , berekend uit experimenten met mengsels van verschillende concentraties, en de invloed van A_{12}^* op η_{12} .									
Mengsel	T °K	η_1 μP	η_2 μP	η_{12} (μP)				$\Delta\eta_{12}$ (%) bij een variatie van A_{12}^*	
				Uit 25%	Uit 50%	Uit 75%	Gemid- deid	$\Delta A_{12}^* =$ +10%	$\Delta A_{12}^* =$ -10%
He-A	291,1	220,9	195,1	161,7	165,8	169,7	165,7	-1,8	
	229,5	180,7	166,6	136,6	135,5	135,6	135,9		+2,1
	192,5	156,3	148,9	122,5	120,2	119,8	120,8	-1,7	
	90,2	76,0	91,2	71,7	72,8	76,0	73,5		+1,4
	81,1	70,0	85,3	66,3	67,5	68,4	67,4	-1,0	
	72,0	63,0	79,0	61,0	62,0	62,5	61,8		+1,3
Ne-A	291,1	222,4	315,3	266,6	266,0	265,3	266,0	-0,08	
	229,0	180,8	268,6	222,4	223,2	224,9	223,5		+0,04
	193,4	153,8	236,6	190,8	189,2	188,2	189,5	0	
	90,3	76,8	134,0	103,9	103,3	103,1	103,4		0
	72,3	63,3	116,3	87,4	86,3	86,2	86,6		0
He-Ne	293,1	309,7	196,1	212,9	213,3	213,3	213,2	-1,8	
	194,0	236,0	149,3	165,1	164,4	164,1	164,5		
	90,2	135,0	91,2	99,9	99,6	99,6	99,7		+2,0
	65,8	104,5	74,5	80,2	80,2	80,4	80,3		
	20,4	35,1	35,0	30,3	30,8	30,8	30,6	-1,0	
H ₂ -HD	293,1	106,9	88,3	95,5	95,6	95,6	95,6	-0,2	
	229,0	91,0	74,5	81,4	81,5	81,6	81,5		
	196,0	81,6	67,0	72,8	73,0	73,0	72,9		+0,2
	90,1	47,5	39,2	42,7	43,0	42,7	42,8		
	71,5	39,5	32,6	35,5	35,5	35,5	35,5	-0,2	
	20,4	12,4	11,1	11,6	11,6	11,6	11,6		+0,1
	14,4	8,8	7,9	8,3	8,3	8,3	8,3		
H ₂ -D ₂	293,1	123,0	88,6	101,0	101,8	101,0	101,3	-0,6	
	229,0	104,3	75,7	85,8	86,1	86,2	86,0		
	196,0	93,6	67,6	76,8	76,9	76,8	76,8		+0,6
	90,1	53,3	38,6	44,0	44,1	43,9	44,0		
	71,5	44,4	32,5	36,5	36,5	36,5	36,5	-0,5	
	20,4	13,7	10,9	11,6	11,6	11,6	11,6		+0,7
	14,4	10,0	8,0	8,4	8,4	8,4	8,4		
HD-D ₂	293,1	124,0	107,5	114,2	114,4	114,4	114,3	-0,1	
	229,0	104,8	91,0	97,0	97,0	97,0	97,0		
	196,0	94,0	82,2	87,1	87,3	87,4	87,3		+0,1
	90,1	54,0	47,4	50,1	50,2	50,3	50,2		
	71,5	44,7	39,3	41,5	41,5	41,5	41,5	-0,1	
	20,4	14,1	12,7	13,3	13,3	13,3	13,3		
	14,4	10,0	9,1	9,6	9,7	9,7	9,7		0

We merken op, dat de drie berekende waarden van η_{12} steeds goed met elkaar overeenkomen. Bij de waterstofisotopen liggen de verschillen binnen $\frac{1}{2}\%$, bij Ne-A en He-Ne binnen $1\frac{1}{2}\%$. Bij He-A komen de grootste afwijkingen voor, maar zij blijven binnen 6% . Hierdoor wordt de bruikbaarheid van de mengselformule (I-13) uit de Chapman-Enskog theorie bevestigd. De gevonden waarden van η_{12} zijn onafhankelijk van de keuze van het molecuulmodel.

In de volgende paragrafen zullen we nog enige conclusies trekken over de bruikbaarheid van de Lennard-Jones 12-6 potentiaal voor mengsels en over de geldigheid van de combinatieregels.

2. Gereduceerde viscositeitscoëfficiënten.

Als men de viscositeit en de temperatuur met functies van de moleculaire grootheden reduceert tot

$$\eta^* = \eta \frac{\sigma^2}{\sqrt{m\epsilon}} \quad \text{en} \quad T^* = \frac{kT}{\epsilon}, \quad \text{verkrijgt men volgens de klassieke}$$

theorie een universeel verband tussen η^* en T^* . Uit formule I-10 volgt dan immers:

$$\frac{\eta^*}{\sqrt{T^*}} = \frac{26,693 \cdot 10^{-6} \sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega^{22^*}(T^*)} \cdot \frac{\sigma^2}{\sqrt{m\epsilon}} \cdot \frac{\sqrt{\epsilon}}{\sqrt{kT}} = \frac{0,17638}{\Omega^{22^*}(T^*)}$$

$$\text{of: } \log \frac{\eta^*}{\sqrt{T^*}} = \log 0,17638 - \log \Omega^{22^*}(T^*) \quad (\text{IV-1})$$

Als de quantuminvloeden merkbaar worden, dan is Ω^{22^*} niet langer een functie van T^* alleen, maar dan treden afwijkingen van het universele gedrag op, welke in eerste benadering evenredig zijn met Λ^{*2} , zie par. I-5.2. Voor zuivere gassen is deze evenredigheid experimenteel bevestigd door *C o r e m a n s*¹⁸⁾, die ook de evenredigheidsfactor uit zijn metingen afleidde.

Wij willen nu ook de mengsels hierbij betrekken, waarbij η_{12} gereduceerd moet worden tot $\eta_{12}^* = \eta_{12} \frac{\sigma_{12}^2}{\sqrt{2m_1 m_2 \epsilon_{12}}} \frac{1}{\sqrt{(m_1 + m_2)}}$. Daarom hebben we de theoretische klassieke $\eta^*/\sqrt{T^*}$ vs T^* kromme (formule IV-1) met de gegevens van de Lennard-Jones 12-6 potentiaal uit ref.²⁾ berekend en grafisch uitgezet. Vervolgens hebben we onze resultaten uit tabel IV-1 gereduceerd en in dezelfde grafiek opgenomen, waardoor voor elk gas en elk mengsel een aparte kromme verkregen wordt, die bij hoge temperatuur binnen de meetnauwkeurigheid met elkaar en met de theoretische kromme samen-

vallen en bij lage temperaturen van elkaar afwijken. De potentiaalparameters die voor dit reduceren gebruikt moesten worden zijn wat betreft de zuivere componenten ontleend aan tabel I-A van H i r s c h f e l d e r ²⁾ en wat betreft de mengsels berekend met de combinatieregels. Ze staan opgegeven in tabel IV-2, waarvan de laatste drie regels opgenomen zijn met het oog op de berekeningen van par. V-5.

Uit bovengenoemde grafiek hebben we bij $T^* = 1,8, 2,0, 4,0$ en $6,0$ voor alle gassen en mengsels $\eta^*/\sqrt{T^*}$ afgelezen en in fig. IV-1 uitgezet tegen Λ^{*2} , tezamen met lijnen volgens de bepalingen van Coremans ¹⁸⁾. Men ziet dat onze metingen binnen 3% op de lijnen, dus binnen de wederzijdse nauwkeurigheden liggen. Ook de mengsels liggen binnen deze grenzen verspreid. Daaruit kunnen we concluderen, dat het gebruik van de combinatieregels voor onze

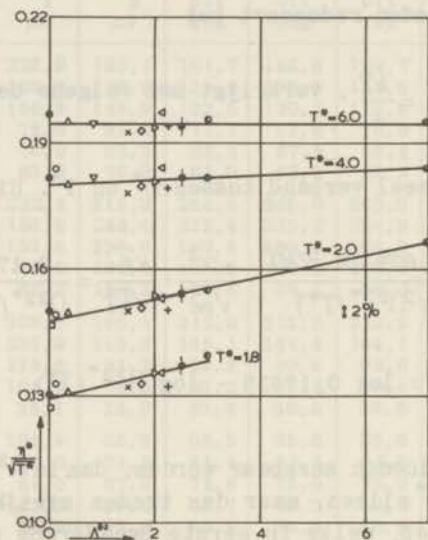


Fig. IV-1

De gereduceerde viscositeit als functie van de gereduceerde de Broglie-golflengte bij constante gereduceerde temperatuur.

● klassieke waarde ($\Lambda^{*2} = 0$)

□ A	× D ₂	+ H ₂ -D ₂
○ Ne-A	◇ HD-D ₂	● H ₂ -HD
△ Ne	▷ HD	● H ₂
▽ He-A	◁ He-Ne	● He

— : afhankelijkheid volgens C o r e m a n s ¹⁸⁾.

TABEL IV-2

Gas of mengsel	$\frac{\sigma}{\text{\AA}}$	$\frac{\epsilon/k}{\text{OK}}$	M of $\frac{2M_1M_2}{(M_1+M_2)}$	$\frac{\sigma^2\sqrt{m\epsilon}\cdot 10^3}{\mu\text{P}^{-1}}$	Λ^{*2}
A	3,405	119,8	39,944	1,107	0,035
Ne-A	3,093	64,7	26,816	1,517	0,116
Ne	2,780	34,9	20,183	1,924	0,352
He - A	2,981	35,0	7,277	3,678	0,846
D ₂	2,928	37,0	4,030	4,637	1,498
HD - D ₂	2,928	37,0	3,455	5,009	1,748
HD	2,928	37,0	3,023	5,355	1,997
He - Ne	2,668	18,9	6,681	4,186	2,132
H ₂ - D ₂	2,928	37,0	2,688	5,679	2,247
H ₂ - HD	2,928	37,0	2,419	5,987	2,496
H ₂	2,928	37,0	2,016	6,557	2,993
He	2,556	10,22	4,003	6,747	7,161
H ₂ - Ne	2,854	35,9	3,666		1,783
D ₂ - Ne	2,854	35,9	6,718		0,973
H ₂ - He	2,742	19,4	2,682		4,878

mengsels zeker verantwoord is en dat de gebruikte interpretatie van de quantuminvloeden, tezamen met het gebruik van de Lennard-Jones 12-6 potentiaal ook voor mengsels bevredigend is.

Aangezien de quantumafwijking van $\eta^*/\sqrt{T^*}$ evenredig blijkt te zijn met Λ^{*2} , is het interessant om met elkaar te vergelijken

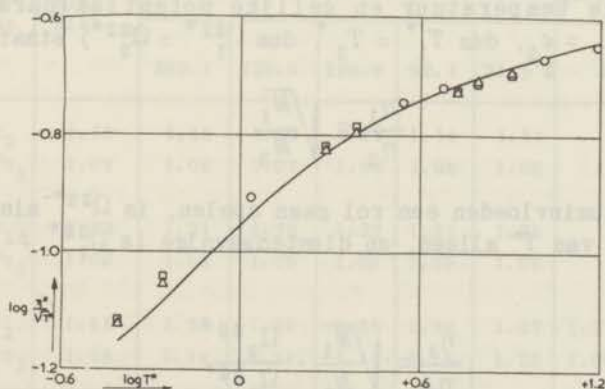


Fig. IV-2

De gereduceerde viscositeit als functie van de gereduceerde temperatuur.

—: klassiek, Lennard-Jones 12-6 model

○ He-Ne

□ HD

△ H₂-D₂

het gas HD en de mengsels H_2-D_2 en He-Ne, omdat zij nagenoeg gelijke waarden van \wedge^{*2} hebben, namelijk resp. 2,00, 2,25 en 2,13. In fig. IV-2 zijn de gereduceerde metingen aan deze gassen uitgezet, samen met de klassieke theoretische kromme. En inderdaad zien we, dat de punten bij hoge waarden van T^* binnen 3% op de theoretische klassieke curve liggen, terwijl ze bij lage waarden van T^* eveneens binnen 3% overeenkomend met de meetnauwkeurigheid, op de quantummechanische kromme liggen.

3. Isotopenmengsels .

Men neemt gewoonlijk aan, dat de potentiaalvelden van isotopen en isotopenmengsels gelijk zijn. Hiervan uitgaande vindt men bepaalde vereenvoudigingen in de viscositeitsformules, waarvan wij er enkele nader willen bekijken.

a) *De verhouding van de viscositeiten van twee isotopen hangt alleen af van de massa's en niet van de temperatuur en het potentiaalveld.*

Uit formule I-10 volgt:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\sqrt{M_1 T}}{\sqrt{M_2 T}} \cdot \frac{\sigma_2^2}{\sigma_1^2} \cdot \frac{\Omega_2^{22^*}(T^*)}{\Omega_1^{22^*}(T^*)}.$$

Bij gelijke temperatuur en gelijke potentiaalparameters ($\sigma_1 = \sigma_2$, $\epsilon_1 = \epsilon_2$, dus $T_1^* = T_2^*$, dus $\Omega_1^{22^*} = \Omega_2^{22^*}$) staat hier:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$$

Zodra quantuminvloeden een rol gaan spelen, is Ω^{22^*} niet langer een functie van T^* alleen, en dientengevolge is $\Omega_1^{22^*} \neq \Omega_2^{22^*}$ en daardoor is

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \cdot \frac{\Omega_2^{22^*}}{\Omega_1^{22^*}}$$

In een dergelijk geval is η_1/η_2 voor een gegeven paar gassen niet meer onafhankelijk van de temperatuur. Met de veronderstelling, dat de quantumafwijking van Ω^{22^*} in eerste benadering evenredig

is met Δ^*2 (formule I-17) en met behulp van formule I-18a kunnen we dan voor onze isotope gassen schrijven:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \frac{\Omega_2^{22*}}{\Omega_1^{22*}} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}} \frac{\Omega_{2kl}^{22*} + \Delta^*2 \Omega_{2I}^{22*}}{\Omega_{1kl}^{22*} + \Delta^*2 \Omega_{1I}^{22*}} = \left(\frac{\eta_1}{\eta_2} \right)_{kl} \left[\frac{1 + (\Delta^*2 - \Delta^*1) \frac{\Omega_I^{22*}(T^*)}{\Omega_{kl}^{22*}(T^*)}}{1 + \Delta^*2 \frac{\Omega_I^{22*}(T^*)}{\Omega_{kl}^{22*}(T^*)}} \right] \quad (IV-2)$$

De quantumafwijking van het quotiënt van viscositeiten is dus evenredig met Δ^*2 , in de gevallen waar de reeksontwikkeling (I-17) geldt.

In het verband van deze beschouwing mogen we de hypothetische gassen met viscositeit η_{12} die afgeleid worden uit twee gewone, isotope gassen in par. I-2.6 en formule I-14, ook bij de isotopen rekenen. En hiervoor geldt dezelfde regel voor de viscositeitsverhouding: $\eta_{12}/\eta_2 = \sqrt{2M_1/(M_1+M_2)}$ en in quantummechanische gevallen $\eta_{12}/\eta_2 = \sqrt{2M_1/(M_1+M_2)} \cdot \Omega_2^{22*}/\Omega_{12}^{22*}$.

Eén en ander kunnen we controleren met onze metingen van H_2 , HD en D_2 mengsels, zie tabel IV-3.

TABEL IV-3

Verhouding van de viscositeiten van waterstofisotopen.

Gassen	Verhouding	Theor. klas-siek	Experimenteel					Theor. qu.m.	Exp.	Theor. qu.m.	Exp.
			293.1	229.0	196.0	90.1	71.5 ⁰ K				
D_2 en HD	η_1/η_2	1.15	1.15	1.15	1.14	1.14	1.14		1.11		1.10
	η_{12}/η_2	1.07	1.06	1.07	1.06	1.06	1.06		1.04		1.06
HD en H_2	η_1/η_2	1.22	1.21	1.22	1.22	1.21	1.21		1.12		1.11
	η_{12}/η_2	1.09	1.08	1.09	1.09	1.09	1.09		1.04		1.05
D_2 en H_2	η_1/η_2	1.41	1.39	1.38	1.38	1.38	1.37	1.21	1.26	1.19	1.25
	η_{12}/η_2	1.15	1.14	1.14	1.14	1.14	1.12	1.06	1.06	1.05	1.06

Deze tabel laat inderdaad een vrijwel constante verhouding zien tussen 293,1 en 71,5⁰K en een afname van de verhouding bij 20,4

en 14,4°K. De grootte van deze afname ($\Delta \frac{\eta_1}{\eta_2}$ of $\Delta \frac{\eta_{12}}{\eta_2}$) blijkt ook bij 20,4°K en 14,4°K ($T^* = 0,55$ resp. 0,4) nog ongeveer evenredig te zijn met $\Delta \wedge^{*2}$ (form. IV-2).

Voor H_2 , D_2 en H_2-D_2 zijn de botsingsintegralen quantummechanisch berekend door de K e r f ¹²⁾ tussen 22,2 en 1,85°K met het Lennard-Jones 12-6 model, zodat we bij 20,4 en 14,4°K onze experimentele verhoudingen hiermede kunnen vergelijken. We vinden, zie tabel IV-3, overeenstemming binnen 5%, wat gezien onze meetnauwkeurigheid in dit temperatuurgebied bevredigend is. Bij hogere temperaturen is de overeenstemming met de klassieke theoretische waarden eveneens goed.

b) *De verhouding van de viscositeit van een mengsel van isotopen ($\eta_{\text{meng.}}$) en de viscositeit van één der componenten hangt alleen van de massa's en van de concentratie af en niet van het potentiaal veld.*

Een zeer geringe afhankelijkheid van de temperatuur is er nog wel. We zien dit in formule I-13. Als we deze formule delen door η_1 of η_2 dan treden er naast een aantal massaverhoudingen slechts quotiënten van viscositeiten (dus ook massa-verhoudingen) op. Maar verder komt $A_{12}^*(T^*)$ nog voor. In onze experimenten varieert T^* van 0,4 tot 8, hetgeen overeenkomt met een variatie van 4% in A_{12}^* . De invloed hiervan op het quotiënt $\eta_{\text{meng.}}/\eta_{\text{comp.}}$ is minder dan 1°/oo en kan dus verwaarloosd worden.

Wij hebben de quotiënten $\eta_{\text{meng.}}/\eta_{\text{comp.}}$ voor de mengsels H_2 -HD, HD- D_2 en H_2 - D_2 uit formule I-13 berekend, waarbij we steeds deelden door de viscositeit van de lichtste component, en waarbij we $A_{12}^*(T^*)$ van de Lennard-Jones 12-6 potentiaal gebruikten. Deze quotiënten hebben we ook uit onze experimenten bepaald en alles tezamen in fig. IV-3 als functie van de concentratie uitgezet.

Men ziet in deze figuur dat de experimentele krommen inderdaad temperatuuronafhankelijk zijn en binnen de meetnauwkeurigheid met de theoretische krommen overeenstemmen, zolang geen quantuminvloeden optreden. Wanneer deze effecten wel optreden, dan zien wij een duidelijke afwijking, hetgeen gebeurt bij 20,4 en 14,4°K. In H_2 - D_2 mengsels is de quantumafwijking al eerder zichtbaar, namelijk bij 71,5°K, hetgeen te verwachten is, omdat de afwijking evenredig is met $\Delta \wedge^{*2}$ (zie sub. a) en de waarde van $\Delta \wedge^{*2}$ is voor dit mengsel groter dan voor de andere.

We konden in de figuur voor de H_2 - D_2 mengsels ook de theoretische curven bij 20,4 en 14,4°K tekenen uit de quantummechanische berekeningen van de K e r f ¹²⁾. Gelet op onze meetnauw-

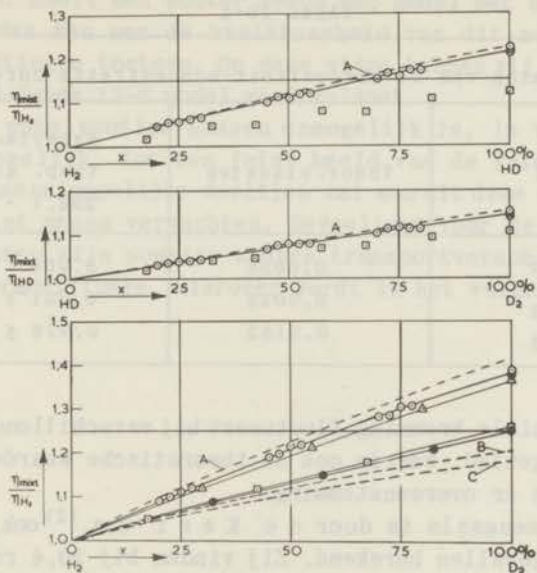


Fig. IV-3

Verhouding van de viscositeit van een mengsel van waterstofisotopen en de viscositeit van de lichtste component, als functie van de concentratie bij verschillende temperaturen.

A: theoretisch klassiek (L.J. 12-6 model)

H_2-HD } : \odot 293,1, 229,0, 196,0, 90,1 en 71,5^oK

$HD-D_2$ } : \square 20,4 en 14,4^oK

H_2-D_2 : \odot 293,1, 229,0, 196,0 en 90,1^oK

\triangle 71,5^oK

\square 20,4^oK

B: 20,4^oK (theor.qu.mech.)

\bullet 14,4^oK

C: 14,4^oK (theor.qu.mech.)

keurigheid in dit gebied, is ook hier de overeenstemming tussen experiment en theorie redelijk.

c) De kromming van de viscositeit-concentratie curven van isotopenmengsels is in het klassieke geval alleen afhankelijk van de massa's en niet van de temperatuur en het potentiaalveld.

De kromming in onze experimenten is echter zo gering, dat mede in verband met onze meetnauwkeurigheid slechts een kwalitatieve vergelijking tussen theorie en experiment mogelijk is. We berekenen $(\eta_{50\%} - \eta_{lin.})/\eta_{lin.}$ met de mengselformule en vergelijken met de experimentele waarde hiervan in tabel IV-4.

TABEL IV-4

Kromming van de viscositeit-concentratie curven.		
Mengsel	Theor. klassiek	Experimenteel, temp. gebied 293,1 - 71,5°K
H ₂ - HD	0,0056	0,004 ± 0,002
HD - D ₂	0,0028	0,001 ⁵ ± 0,001
H ₂ - D ₂	0,0182	0,016 ± 0,004

De experimentele kromming fluctueert bij verschillende temperaturen in een gebied, waarin ook de theoretische waarde ligt, dus kwalitatief is er overeenstemming.

Voor H₂-D₂ mengsels is door de Kerf e.a.¹²⁾ ook de kromming in quanteuve gevallen berekend. Zij vinden bij 20,4 resp. 14,4°K voor de kromming 0,0146 resp. 0,0095, dus een afname. Ook onze experimenten vertonen deze afname (0,006 resp. 0,004), zodat ook hier kwalitatieve overeenstemming is.

4. Samenvatting.

Onze metingen aan een aantal gasmengsels hebben viscositeitscoëfficiënten opgeleverd van mengsels van verschillende samenstellingen over een groot temperatuurgebied.

Door berekening van de grootte η_{12} is aangetoond, dat de formule voor de viscositeit van een gasmengsel, zoals die volgt uit de theorie van Chapman en Enskog, een goede beschrijving geeft van de experimenten over het hele temperatuurgebied.

Bij gebruik van de combinatieregels, tezamen met het Lennard-Jones 12-6 model, blijkt de beschrijving van het quantumeffect in de viscositeit van gassen met gelijke deeltjes (bij niet te lage temperatuur) ook toepasbaar te zijn op gassen met ongelijke deeltjes.

De quantummechanische berekeningen met de Lennard-Jones 12-6 potentiaal aan H₂-D₂ mengsels bij lagere temperaturen, stemmen overeen met onze experimenten.

Tenslotte moet nog het volgende opgemerkt worden. Wanneer men een bepaald molecuulmodel aangenomen heeft, dan moeten viscositeitsmetingen wel zeer nauwkeurig en over een groot gebied van T^* gedaan zijn, wil men de parameters van dit model hieruit kun-

nen bepalen. Heeft men echter reeds een model met empirische parameters, dan kan men de bruikbaarheid van dit model met viscositeitsmetingen toetsen. Op deze wijze hebben wij gevonden, dat het Lennard-Jones 12-6 model goed voldoet.

Wat voor enkelvoudige gassen onmogelijk is, is voor mengsels ook niet mogelijk, dus een juist beeld van de intermoleculaire krachten tussen ongelijke deeltjes zal men uit deze viscositeitsmetingen niet mogen verwachten. Gevoeliger voor de intermoleculaire krachten zijn sommige andere transportverschijnselen, met name de thermodiffusie. Hierover wordt in het volgende hoofdstuk geschreven.

HOOFDSTUK V

ENKELE METINGEN VAN DE THERMODIFFUSIE

1. Inleiding.

De thermodiffusie brengt een verschuiving in de concentratie van een gasmengsel teweeg, wanneer in dit mengsel temperatuurverschillen heersen. Men spreekt van een scheiding of ontmenging. Om een behoorlijk meetbare ontmenging te krijgen, gebruikt men in experimenten vaak een groot temperatuurverschil. Over de mogelijkheid om de ontmenging te vermenigvuldigen door gebruikmaking van convectie zoals *C l u s i u s* en *D i c k e l* ⁴⁶⁾ gedaan hebben, spreken we hier verder niet. Een groot temperatuurverschil krijgt men het gemakkelijkst door behalve kamertemperatuur, lage temperaturen te gebruiken in plaats van hoge temperaturen, omdat het gaat om de verhouding der temperaturen. In onze experimenten werd een deel van het gasmengsel gebracht op de temperatuur van vloeibare zuurstof, -stikstof of -waterstof.

De verschuiving in de concentratie kan op verschillende manieren gemeten worden. Elke fysische eigenschap, die concentratie-afhankelijk is, kan gebruikt worden, zoals de viscositeit, warmtegeleiding, voortplantingssnelheid van geluid, dichtheid, optische dichtheid, enz. In verband met de ervaring opgedaan met viscositeitsmetingen, is het begrijpelijk dat wij de viscositeit uitgekozen hebben en dat wij de oscillerende schijf als viscosimeter gebruikt hebben, ook al omdat deze methode experimenteel eenvoudig is. Men kan de oscillerende-schijfviscosimeter in zijn geheel in het afgesloten vat met gasmengsel onderbrengen en ieder ogenblik rechtstreeks de viscositeit meten en het is niet nodig om monsters van het gasmengsel af te nemen en in een afzonderlijk analysetoestel te onderzoeken.

Het spreekt vanzelf, dat de concentratieverandering maar in één deel van het toestel bepaald hoeft te worden, b.v. in het gedeelte dat op kamertemperatuur is. De bijbehorende ontmenging in het andere deel (op lage temperatuur) is dan eenvoudig te berekenen.

2. Het toestel.

Het toestel staat getekend in fig. V-1. De ruimte die met het gasmengsel gevuld wordt, bestaat uit twee delen, *A* en *C*, verbonden door een buis *B*.

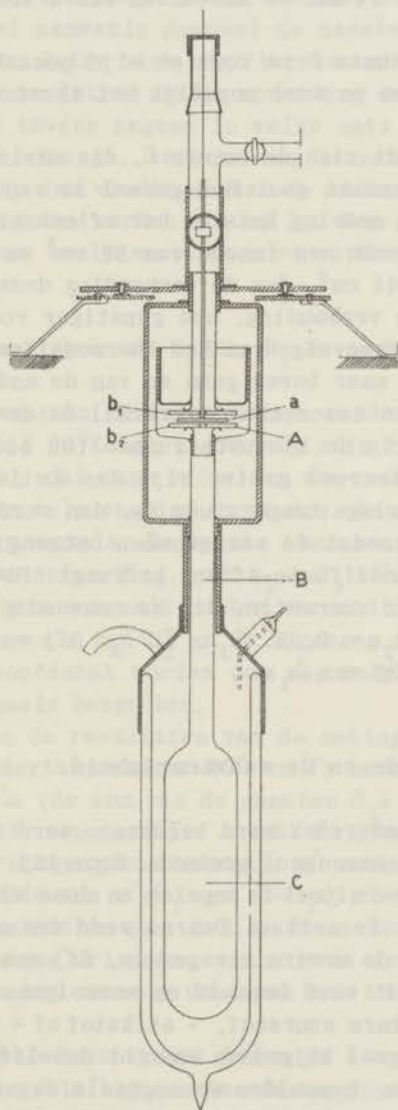


Fig. V-1

Toestel voor de bepaling van de thermodiffusie met behulp van de oscillerende-schijfviscosimeter.

In de ruimte A , die op kamertemperatuur is, bevindt zich de oscillerende glazen schijf a , tussen twee vaste glazen schijven b_1 en b_2 en tevens de ophangnaald met de afleesspiegel en de torsiedraad. De oscillerende schijf heeft een dikte van 1 mm en een diameter van 34 mm. De afstanden van a tot b_1 en b_2 bedragen 2,5 mm.

De verbindingsbuis B is kort en breed gemaakt (lengte 350 mm, diameter 9 mm) om zo snel mogelijk het thermodiffusie-evenwicht te bereiken.

Onderaan bevindt zich de ruimte C , die omringd kan worden door een vloeibaar gemaakt gas. Het geheel is van glas vervaardigd, uitgezonderd het messing huis om het afleesspiegeltje.

De ruimte A heeft een inhoud van 80 cm^3 en de ruimte C heeft een inhoud van 344 cm^3 , dus de verhouding dezer volumina is 0,23. Hoe kleiner deze verhouding, hoe gunstiger voor ons experiment. Wanneer immers tengevolge van het thermodiffusie-effect deeltjes van de ene soort naar boven gaan en van de andere soort naar beneden, tot er een concentratieverschil Δx is ontstaan, dan zal de verschuiving in de kleinste ruimte ten opzichte van de uitgangskoncentratie veel groter zijn dan in de grootste ruimte. Als de ruimte C op lage temperatuur is, dan wordt de verhouding nog veel gunstiger, zodat de waargenomen ontmenging $\Delta_1 x$ in A bijna het gehele thermodiffusie-effect bedraagt. De ontmenging $\Delta_2 x$ in C is dan maar een correctie, die we eenvoudig uit $\Delta_1 x$ berekenen met de formule $\Delta_2 x = 0,23 \cdot \Delta_1 x \cdot T_C/T_A$. Bij watertemperatuur is $\Delta_2 x$ slechts 1½% van $\Delta_1 x$.

3. De meetmethode en de nauwkeurigheid.

Voor met een onderzoek werd begonnen, werd een ijkgrafiek van het betreffende gasmengsel gemaakt, door bij verschillende concentraties de viscositeit te bepalen en deze viscositeit tegen de concentratie uit te zetten. Daarna werd een mengsel van zekere samenstelling in de meetruimte gedaan, bij een druk van ca. 4 cm Hg. De viscositeit werd bepaald en vervolgens vulden we de kryo-staat met vloeibare zuurstof, - stikstof of - waterstof en nadat er zoveel gasmengsel bijgedaan was tot dezelfde druk van ca. 4 cm Hg verkregen was, bepaalden we nogmaals de viscositeit. Uit de ijkgrafiek lazen we dan de concentratieverandering $\Delta_1 x$ in het bovenste deel van het toestel af.

In par. II-11 is de nauwkeurigheid der viscositeitsmetingen besproken en deze is bij kamertemperatuur vastgesteld op 1 à 2%. Wanneer echter de viscositeit gebruikt wordt voor de analyse van

het gasmengsel, dan zijn er onder de factoren, die in par. II-11 genoemd zijn een aantal, die hier geen rol spelen, namelijk de systematische fouten, zodat uitsluitend de toevallige fouten (storingen van het schommelende systeem) en de wijzigingen die zich voltrekken bij het afkoelen (scheefhangen, kookstoten, condensatie van eventueel aanwezig dampen) de nauwkeurigheid van $\Delta\eta$ bepalen. Deze fouten laten zich niet berekenen, maar we maakten een schatting door te letten op de spreiding der verschillende resultaten. Als we tevens nagaan in welke mate de concentratie van de viscositeit afhangt, hetgeen nog verschilt bij de verschillende mengsels, dan vinden we dat de samenstelling van het mengsel geanalyseerd kan worden tot op $\frac{1}{2}\%$. Een gunstiger resultaat mag men met deze analysemethode niet verwachten.

4. Resultaten van metingen aan H_2 -Ne, D_2 -Ne en He-Ne mengsels.

De gasmengsels, waaraan metingen gedaan werden, bevatten componenten die ook bij $20^\circ K$ nog gasvormig zijn bij de gebruikte meetdruk, omdat het juist onze bedoeling was om ook bij deze lage temperatuur experimentele waarden te vinden. Daarom namen we H_2 -Ne, D_2 -Ne en He-Ne mengsels. De eerste twee mengsels hebben dezelfde onderlinge wisselwerking, maar H_2 en D_2 hebben niet dezelfde massa. De laatste twee mengsels hebben verschillende wisselwerking, terwijl de massa's van D_2 en He nagenoeg gelijk zijn. Aan het eind van dit hoofdstuk worden ook nog enkele metingen aan H_2 - D_2 en H_2 -He mengsels besproken.

In tabel V-1 zijn de resultaten van de metingen vermeld. Behalve de boven- ondertemperatuur (T' en T) bevat deze tabel de totale ontmenging Δx (de som van de gemeten $\Delta_1 x$ en de correctie $\Delta_2 x$) en de gemiddelde concentratie x waar Δx geacht wordt bij te behoren. Als we de uitgangskoncentratie x' noemen, dan is x het rekenkundig gemiddelde van $x' + \Delta_1 x$ en $x' - \Delta_2 x$; zie voor de verantwoording van dit gemiddelde par. I-6.4. We merken nog op, dat de thermodiffusie in deze drie mengsels steeds een afname van de hoeveelheid neon in het warmste deel van het toestel tengevolge heeft.

In fig. V-2 is deze Δx uitgezet tegen de concentratie x voor de drie genoemde mengsels bij een benedentemperatuur van $90,2^\circ K$. In de figuren V-3 en 4 vindt men hetzelfde voor benedentemperaturen van resp. $69,0$ en $20,4^\circ K$. De Δx verloopt in deze figuren ongeveer parabolisch. De toppen liggen niet precies bij 50%, maar bij een iets lagere neon-concentratie, overeenkomstig de klassieke theorie (zie par. V-5).

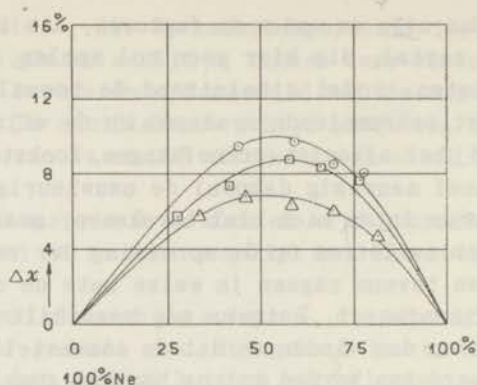


Fig. V-2

De scheiding als functie van de concentratie voor $T = 90,2^{\circ}\text{K}$.

\square $\text{H}_2\text{-Ne}$ ($T' = 290,1^{\circ}\text{K}$) \bullet $\text{H}_2\text{-Ne}$ ($T' = 293,1^{\circ}\text{K}$)
 \triangle $\text{D}_2\text{-Ne}$ ($T' = 293,1^{\circ}\text{K}$) \circ He-Ne ($T' = 293,1^{\circ}\text{K}$)

Uit de figuren V-2,3 en 4 kunnen we bij een bepaalde concentratie (45% Ne in ons geval) de Δx aflezen en uitzetten tegen $\log T'/T$, zie fig. V-5. In par. I-6.4 hebben we gezien, dat k_T te bepalen is als helling van deze Δx vs $\log T'/T$ curve. Maar dit is in ons geval niet met redelijke nauwkeurigheid te doen, omdat we voor elk mengsel maar over vier punten beschikken (3 meetpunten en de oorsprong). In de volgende paragraaf zullen wij daarom niet een theoretische waarde van k_T met de experimenten vergelijken, maar een theoretische waarde van Δx met de experimentele Δx .

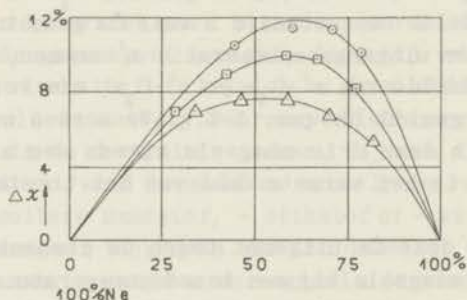


Fig. V-3

De scheiding als functie van de concentratie voor $T = 69,0^{\circ}\text{K}$.

(zie verder onderschrift fig. V-2).

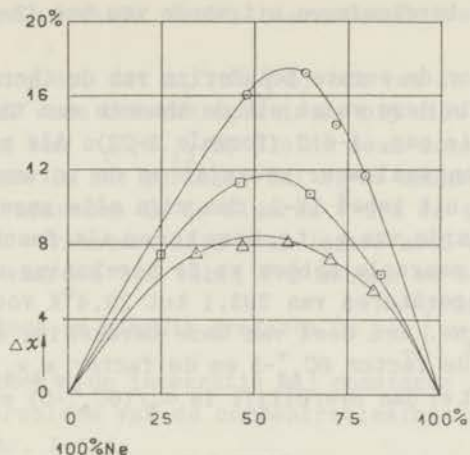


Fig. V-4

De scheiding als functie van de concentratie voor $T = 20,4^{\circ}\text{K}$.
(zie verder onderschrift fig. V-2).

We merken nu al op, dat de drie meetpunten met de oorsprong niet op een rechte lijn liggen, dus dat k_T zeker niet constant is, maar afneemt bij lagere temperaturen.

TABEL V-1

Ontmenging als functie van de concentratie bij verschillende temperatuurverhoudingen in H_2 -Ne, D_2 -Ne en He-Ne mengsels.							
Mengsel	T' $^{\circ}\text{K}$	T					
		$90,2^{\circ}\text{K}$		$69,0^{\circ}\text{K}$		$20,4^{\circ}\text{K}$	
		Conc. % Ne	Δx %	Conc. % Ne	Δx %	Conc. % Ne	Δx %
H_2 -Ne	290,1	23,2	7,7	22,7	8,2	16,0	6,4
	290,1	33,9	8,4	33,1	9,8	35,0	10,7
	290,1	42,2	8,8	41,4	10,0	54,2	11,3
	290,1	58,2	7,3	57,4	9,0	75,1	7,5
	290,1	71,8	5,7	71,1	7,0		
D_2 -Ne	293,1	18,7	4,7	18,3	5,4	17,8	5,6
	293,1	30,4	6,1	30,1	6,8	29,4	7,3
	293,1	41,7	6,4	41,1	7,6	40,7	8,3
	293,1	53,9	6,8	53,5	7,6	53,2	8,0
	293,1	66,5	5,8	66,0	7,0	65,4	7,6
He-Ne	293,1	22,1	8,0	21,3	10,1	20,2	11,7
	293,1	30,4	8,5	28,9	11,3	28,5	14,4
	293,1	40,5	9,7	39,6	11,4	36,4	17,2
	293,1	55,5	9,5	55,0	10,5	52,1	16,0

5. Theoretische berekeningen uitgaande van het 12-6 model.

De formule voor de eerste benadering van de thermodiffusieverhouding k_T , zoals deze volgt uit de theorie van Chapman en Enskog, is gegeven in par. I-6.2 (formule I-22). Als men de Lennard-Jones 12-6 potentiaal weer gebruikt en de parameters en moleculairgewichten uit tabel IV-2, dan zijn alle gegevens bekend om de klassieke waarde van k_T te berekenen als functie van x en T . Voor deze drie mengsels hebben we de berekening uitgevoerd bij een achttal temperaturen van 293,1 tot 20,4°K voor een concentratie van 45% Ne. Een deel van deze berekening staat in tabel V-2. We hebben de factor $6C_{12}^*-5$ en de factor x_1x_2 die k_T bevat, afgesplitst. Water dan overblijft is $\alpha_T/(6C_{12}^*-5)$ en deze vorm is

TABEL V-2

Berekening met Lennard-Jones 12-6 potentiaal van α_T en k_T als functie van de temperatuur voor H ₂ -Ne, D ₂ -Ne en He-Ne mengsels (45% Ne).									
H ₂ - Ne					D ₂ - Ne				
T °K	$\frac{\alpha_T}{6C_{12}^*-5}$	$6C_{12}^*-5$	α_T	k_T	T °K	$\frac{\alpha_T}{6C_{12}^*-5}$	$6C_{12}^*-5$	α_T	k_T
290,1	0,5038	0,6556	0,330	0,0817	293,1	0,4440	0,6556	0,291	0,0720
240,1	0,5046	0,6370	0,321	0,0796	240,1	0,4450	0,6370	0,283	0,0701
190,1	0,5050	0,6022	0,304	0,0753	190,1	0,4454	0,6022	0,268	0,0664
140,1	0,5064	0,5350	0,271	0,0671	140,1	0,4466	0,5350	0,239	0,0591
90,2	0,5101	0,3970	0,203	0,0501	90,2	0,4496	0,3970	0,178	0,0442
60,2	0,5165	0,2302	0,119	0,0294	60,2	0,4539	0,2302	0,105	0,0259
30,2	0,5357	-0,0290	-0,016	-0,0038	30,2	0,4622	-0,0290	-0,013	-0,0033
20,4	0,5533	-0,0644	-0,036	-0,0088	20,4	0,4646	-0,0644	-0,030	-0,0074
He - Ne					He - Ne (vervolg)				
293,1	0,4940	0,6836	0,338	0,0836	90,2	0,5024	0,5830	0,293	0,0725
240,1	0,4939	0,6790	0,335	0,0830	60,2	0,5067	0,4798	0,243	0,0602
190,1	0,4945	0,6700	0,331	0,0820	30,2	0,5311	0,2092	0,111	0,0275
140,1	0,4961	0,6466	0,321	0,0794	20,4	0,5538	0,0442	0,034	0,0083

bij een vaste concentratie afhankelijk van de moleculairgewichten, de molecuuldiameters en van de verhouding van de temperatuur en de potentiaalminima. Men ziet in tabel V-2 dat $\alpha_T/(6C_{12}^*-5)$ bij elk mengsel een andere waarde heeft (verschillende M , σ en ϵ), maar dat de temperatuurafhankelijkheid gering is. Daarentegen is de factor $6C_{12}^*-5$ heel sterk temperatuurafhankelijk. Deze belangrijke factor, die zelfs het teken van α_T en k_T doet omkeren bij H₂-Ne en D₂-Ne mengsels, wordt geheel bepaald door het molecuulmodel en de daarbijbehorende parameter ϵ . Hierdoor zijn thermodiffusie-

metingen zeer geschikt om de intermoleculaire krachten te onderzoeken.

We merken nog op, dat $\alpha_T/(6C_{12}^*-5)$ ook van de concentratie afhangt. Volgens onze berekeningen is er bij alle drie de mengsels een toeneming van $\alpha_T/(6C_{12}^*-5)$ als de neon-concentratie afneemt en deze toename is het geringst bij D_2 -Ne mengsels. Eén en ander ziet men ook optreden in de figuren V-2,3 en 4, waar de toppen der parabolen verschoven zijn naar lagere neon-concentraties.

Met de k_T -waarden van tabel V-2 hebben we een k_T/T versus T grafiek getekend en hieruit grafisch $\Delta x = \int_T^{T'} \frac{k_T}{T} dT$ bepaald. Gemakshalve hebben we de integratie bij constante x (45% Ne) uitgevoerd. Het probleem van de concentratieafhankelijkheid is besproken in par. I-6.4.

In tabel V-3 staan de zo verkregen waarden van Δx met de bijbehorende T' en T . Tezamen met de experimentele waarden van Δx zijn de theoretische waarden in fig. V-5 getekend. Men ziet, dat bij 90,2 en 69,0°K de overeenkomst binnen 0,7% (absoluut) ligt en dit

TABEL V-3

Berekening van Δx uit $\int_T^{T'} \frac{k_T}{T} dT$ als functie van de temperatuur voor H_2 -Ne, D_2 -Ne en He-Ne mengsels (45% Ne).								
$H_2 - He$ ($T' = 290, 1^\circ K$)			$D_2 - Ne$ ($T' = 293, 1^\circ K$)			$He - Ne$ ($T' = 293, 1^\circ K$)		
T °K	Δx %	$\log T'/T$	T °K	Δx %	$\log T'/T$	T °K	Δx %	$\log T'/T$
290	----	-----	290	0,08	0,0047	290	0,09	0,0047
260	0,89	0,0476	260	0,86	0,0521	260	1,00	0,0521
230	1,87	0,1009	230	1,72	0,1054	230	2,02	0,1054
200	2,96	0,1616	200	2,68	0,1661	200	3,17	0,1661
170	4,18	0,2322	170	3,74	0,2367	170	4,50	0,2367
140	5,54	0,3165	140	4,93	0,3210	140	6,06	0,3210
110	7,05	0,4212	110	6,28	0,4257	110	7,95	0,4257
80	8,69	0,5595	80	7,74	0,5640	80	10,29	0,5640
60	9,76	0,6844	60	8,68	0,6889	60	12,18	0,6889
40	10,47	0,8605	40	9,31	0,8650	40	14,18	0,8650
33,9	10,52	0,9324	35	9,38	0,9230	---	---	---
30	10,49	0,9855	31	9,40	0,9757	25	15,56	1,0692
20,4	10,23	1,1530	20,4	9,19	1,1575	20,4	15,86	1,1575

is heel bevredigend, gezien de meetnauwkeurigheid ($\frac{1}{2}$ à 1%) en de globale wijze, waarop de concentratieafhankelijkheid in rekening is gebracht, terwijl k_T bovendien slechts in eerste benadering berekend is. We mogen dan ook concluderen, dat de eerste-benade-

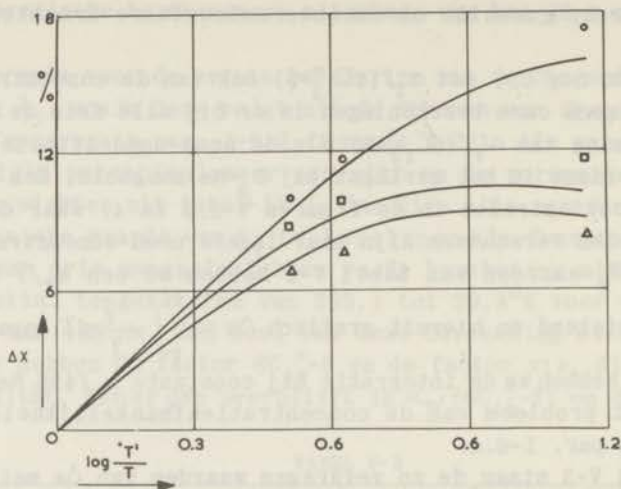


Fig. V-5

De scheiding als functie van $\log T'/T$.

- He-Ne $T' = 293, 1^{\circ}\text{K}$; $T = 90, 2, 69, 0, 20, 4^{\circ}\text{K}$
 □ H₂-Ne $T' = 290, 1^{\circ}\text{K}$; $T = 90, 2, 69, 0, 20, 4^{\circ}\text{K}$
 △ D₂-Ne $T' = 293, 1^{\circ}\text{K}$; $T = 90, 2, 69, 0, 20, 4^{\circ}\text{K}$

————— : theoretisch klassiek (L.J. 12-6 model).

ringsformule voor k_T uit de Chapman-Enskog theorie, samen met het Lennard-Jones 12-6 model geschikt zijn om de experimenten te beschrijven. Dit resultaat is frappant, als men bedenkt dat de invloed van C_{12}^* , dus de invloed van het model op deze uitkomsten groot is.

De meetpunten bij $20,4^{\circ}\text{K}$ wijken wat meer van de theoretische krommen af en dat is te begrijpen, omdat hierin quantuminvloeden meespreken. De quantumafwijking van k_T is bij lage temperatuur groot, alhoewel men hiervan in fig. V-5 weinig merkt, omdat we bij deze metingen en berekeningen k_T/T geïntegreerd hebben over een groot klassiek gebied en een klein quanteuze gebied tezamen, terwijl bovendien de waarde van k_T/T in het quanteuze gebied het kleinst is.

Wil men de quantuminvloeden nader onderzoeken, dan is het nodig om een reeks van metingen in het lage temperatuurgebied te doen, met een grotere nauwkeurigheid dan in onze experimenten, zodat de helling van de Δq vs $\ln T'/T$ kromme behoorlijk te bepalen is, met andere woorden, men moet in dit temperatuurgebied de a_T nauwkeurig bepalen en niet alleen Δx (zie par.I-6.4).

Een eerste poging hiertoe hebben we gedaan met mengsels H₂-He en H₂-D₂.

6. De resultaten van het onderzoek van H_2 -He en H_2 - D_2 mengsels.

Onze metingen zijn uitgevoerd bij temperaturen van vloeibare waterstof met een analysemethode, die berust op de warmtegeleiding. Bij de analyse wordt midden in een ruimte, gevuld met een gasmengsel, een elektrische weerstand met een negatieve temperatuurscoëfficiënt aangebracht, geschakeld in een Wheatstonebrug. De wand van de ruimte wordt op constante temperatuur gehouden met behulp van een thermostaat. Wanneer door middel van een elektrische stroom een bepaalde energie aan de weerstand wordt toegevoerd, dan zal de temperatuur daarvan (en dus de elektrische weerstand) een evenwichtswaarde krijgen, die afhangt van de door warmtegeleiding naar de wand afgevoerde energie. De evenwichtswaarde van de weerstand hangt hierdoor dus af van het warmtegeleidingsvermogen en dientengevolge van de samenstelling van het gasmengsel, waarin de weerstand zich bevindt. Begint men bij een bepaald mengsel met de brug in balans te brengen, dan zal deze brug bij een andere samenstelling van het gasmengsel uit balans raken, hetgeen op een millivoltmeter af te lezen is. Heeft men eenmaal geijkt, dan kan men dus analyses uitvoeren. Voor een uitvoeriger beschrijving van deze methode verwijzen we naar een publicatie van van Ee, Van Itterbeek en Beenakker⁴⁷⁾. Men zou met deze methode voor H_2 -He en H_2 - D_2 mengsels een analysenauwkeurigheid van $0,5^{\circ}/\infty$ kunnen halen.

Wij hebben de methode aangepast aan ons bestaande toestel (fig. V-1). De weerstand werd direct in de bovenruimte A aangebracht. Een bezwaar van onze opstelling was, dat we niet op ideale wijze konden thermosteren. Bovendien konden we niet bij gelijkblijvende druk analyseren, daar we namelijk eenmaal een gasmengsel in het thermodiffusietoestel brachten en dan achtereenvolgens verschillende temperaturen instelden door de druk van het vloeibare-waterstofbad te veranderen, waardoor de druk van het gasmengsel lager werd. Hoewel we zodoende de thermodiffusie in dit temperatuurgebied continu konden onderzoeken, leverde deze handelwijze het nadeel op, dat bij de ijking ook de druk van het gasmengsel als parameter meegerekend moest worden. Om bovengenoemde redenen bereikten we niet de optimale nauwkeurigheid, die met deze methode te verkrijgen is, maar niettemin konden we α_T uit de metingen berekenen.

De druk varieerde bij de H_2 -He mengsels van 3 tot $1\frac{1}{2}$ cm Hg, bij de H_2 - D_2 mengsels van $1\frac{1}{2}$ tot 1 cm Hg.

In tabel V-4 staan de gevonden waarden van α_T voor 50% mengsels, met hun nauwkeurigheidsgrenzen. In de tabel vermelden we tevens de theoretische waarden van α_T .

TABEL V-4

Thermodiffusiefactor α_T van H_2 -He en H_2 - D_2 mengsels (50%).							
Mengsel	Temperatuur- gebied $^{\circ}K$	Exp.	Theor. klassiek			Theor. qu. mech.	
			20,4 $^{\circ}K$	19,4 $^{\circ}K$	12,1 $^{\circ}K$	20,4 $^{\circ}K$	19,4 $^{\circ}K$
H_2 -He	20,4-12,1	0,10 \pm 0,03	0,006		-0,012		
H_2 - D_2	20,4-19,4	-0,09 \pm 0,03	-0,017	-0,017		-0,09	-0,10

Men ziet dat α_T wel heel gevoelig is voor quantuminvloeden. Zo vindt men volgens de klassieke theorie (Lennard-Jones 12-6 model) bij H_2 -He mengsels tussen 20,4 en 12,1 $^{\circ}K$ een omkering van het teken van α_T . Experimenteel was er weinig verandering van α_T in dit temperatuurgebied te bespeuren en zeker geen omkering van het teken. In verband met de nauwkeurigheid van de metingen geven we voor het temperatuurgebied van 20,4 tot 12,1 $^{\circ}K$ maar één experimentele waarde van α_T op.

De experimentele waarde van α_T in het H_2 - D_2 mengsel vertoont ook een aanzienlijk verschil met de klassieke waarde. Voor dit mengsel beschikken we over een quantummechanische waarde van α_T , berekend door de Kerf¹²⁾ met het 12-6 model en daarmee is onze experimenteel bepaalde α_T in goede overeenstemming.

We verbinden aan deze voorlopige resultaten de conclusie, dat het zeker zinvol is om het onderzoek van de thermodiffusie als functie van de temperatuur voort te zetten, dankzij de grotere nauwkeurigheid die van Ee bij de ontwikkeling van de analysemethode met warmtegeleiding bereikt heeft.

Bij het uitvoeren van de experimenten, die in dit proefschrift zijn beschreven, zijn de heren Drs G.M.V. van Aardenne, Drs H.J.M. van Beek en Drs P. Zandbergen mijn medewerkers geweest, terwijl het technisch personeel van het laboratorium mij steeds terzijde heeft gestaan, in het bijzonder de heren L. Neuteboom, H. Kuipers, G.W. Groenewold en T. Nieboer.

SUMMARY

In the first chapter of this thesis the theory of transport properties as derived by Chapman and Enskog is outlined briefly. This theory describes the transport coefficients in terms of a set of collision integrals. The formulae for the coefficient of viscosity of pure gases and gas mixtures and the formula for the thermal diffusion ratio are given. The influence of the intermolecular potential and the corrections arising from quantum mechanics are discussed.

The experimental determination of the viscosity has been carried out by the method of the oscillating disc and is described in chapter II.

Results of experiments on the viscosity of binary mixtures of Ne, A, He, H₂, HD and D₂ are given in the third chapter and discussed in the fourth chapter. The formula for the viscosity of a gas mixture, given by the Chapman-Enskog theory is found to be adequate for a description of these experimental results.

It is shown that the quantum deviations of the reduced viscosity for mixtures could be well represented by a series expansion in Λ^{*2} ($\Lambda^* = h/\sigma\sqrt{m\epsilon}$) when the Lennard-Jones 12-6 potential is used and the force constants are derived from combination rules.

A comparison of the viscosities of isotopes and isotopic mixtures is conveniently made if one assumes that they have the same intermolecular potential. Also, for these mixtures, the deviations from a linear dependence of η on the concentration should be of a simple form. Experimentally this has been confirmed for both classical and quantum mechanical systems.

Thermal diffusion experiments on H₂-Ne, D₂-Ne, He-Ne, H₂-D₂ and H₂-He mixtures are reported in the fifth chapter. Comparing the experimental separation with that predicted from the classical theory based on the Lennard-Jones 12-6 potential we found good agreement as long as quantum corrections could be neglected. At low temperatures the influence of quantum effects on the thermal diffusion factor is very marked, as is shown experimentally. For the case of H₂-D₂ at 20°K a comparison with quantum mechanical calculations was possible and good agreement was found.

LITTERATUUR

- 1) Chapman, S. and Cowling, T. G., The mathematical theory of non-uniform gases, Cambridge University Press 1939.
- 2) Hirschfelder, J. O., Curtiss, C. F. and Bird, R. B., Molecular theory of gases and liquids, John Wiley & Sons, Inc., New York 1954.
- 3) Buckingham, R. A. and Corner, J., Proc. roy. Soc. A **189** (1948) 118.
- 4) Mason, E. A., J.chem.Phys. **22** (1954) 169.
- 5) Mason, E. A., J.chem.Phys. **27** (1957) 782.
- 6) Mason, E. A. and Rice, W. E., J.chem.Phys. **22** (1954) 843.
- 7) Mason, E. A. and Rice, W. E., J.chem.Phys. **22** (1954) 522.
- 8) De Boer, J., Physica **10** (1943) 348.
- 9) De Boer, J. and Cohen, E. G. D., Physica **17** (1951) 993.
- 10) Cohen, E. G. D., Offerhaus, M. J. and De Boer, J., Physica **20** (1954) 501.
- 11) Cohen, E. G. D., Offerhaus, M. J., Van Leeuwen, J. M. J., Roos, B. W. and De Boer, J., Physica **22** (1956) 791.
- 12) De Kerf, E. A. e.a., Physica (nog te publiceren).
- 13) Keller, W. E., Phys.Rev. **105** (1957) 41.
- 14) Buckingham, R. A. and Scriven, R. A., Proc. phys.Soc. London A **65** (1952) 376.
- 15) Halpern, O. and Buckingham, R. A., Phys.Rev. **98** (1955) 1626.
- 16) Buckingham, R. A., Davies, A. E. and Davies, A. R., Proc. Conference Thermodynamic and Transport Properties of Fluids (1957) London.
- 17) Buckingham, R. A., Davies, A. R. and Gilles, D. C., Proc.phys.Soc. **71** (1958) 457.
- 18) Coremans, J. M. J., Van Itterbeek, A., Beenakker, J. J. M., Knaap, H. F. P. and Zandbergen, P., Physica **24** (1958) 557; Commun. Kamerlingh Onnes Lab., Leiden No. 311a.
- 19) De Boer, J. and Bird, R. B., Phys.Rev. **83** (1951) 1259.
- 20) Bearden, J. A., Phys.Rev. **56** (1939) 1023.
- 21) Schmitt, K., Ann.d.Physik (4) **30** (1909) 393.

- 22) Trautz, M. und Zimmerman, H., Ann.d.Physik **22** (1935) 189.
 Trautz, M. und Zink, R., Ann.d.Physik **7** (1930) 427.
 Trautz, M. und Binkelle, H. E., Ann.d.Physik **5** (1930) 561.
- 23) Kamerlingh Onnes, H. und Weber, S., Proc.roy.Acad. (Amsterdam) **15** (1913) 1396; Commun. No. 134b.
- 24) Rankine, A. O., Phys.Zeitschr. **11** (1910) 745.
- 25) Ishida, Y., Phys.Rev. (2) **21** (1923) 550.
- 26) Maxwell, J. C., Phil.Trans.roy.Soc.London **156** (1866) 249.
- 27) Newell, G. F., J. of Applied Mathematics and Physics (ZAMP), **X**, **2** (1959) 160.
- 28) Coremans, J. M. J., proefschrift Leiden, 1960.
- 29) Millikan, R. A., Ann. d.Physik **41** (1913) 759.
- 30) Banarjea, G. B. und Plattanaik, B., Zeitschr. fur Physik **110** (1938) 676.
- 31) States, H. N., Phys.Rev. **21** (1923) 662.
- 32) Vogel, H., Ann.d.Physik (4) **43** (1914) 1235.
- 33) Günther, P., Zeitschr.für phys.Chem. **110** (1924) 626.
- 34) Johnston, H. L. and Grilly, E. R., J.phys. Chem. **46** (1942) 948.
- 35) Schultze, H., Ann.d.Physik (4) **6** (1901) 302.
- 36) Gille, A., Ann.d.Physik (4) **48** (1915) 799.
- 37) Van Itterbeek, A. and Keesom, W. H., Physica **5** (1938) 257; Commun. No. 252a.
- 38) Van Itterbeek, A. and Van Paemel, O., Physica **7** (1940) 265.
- 39) Keesom, W. H., Helium, Elsevier, Amsterdam, London, New York, (1942) blz. 108.
- 39^a) Keyes, F. G., Trans. A.S.M.E. **76** (1954) 809.
- 40) Rietveld, A. O., Van Itterbeek, A. and Van den Berg, G. J., Physica **19** (1953) 517; Commun. No. 292a.
- 41) Van Itterbeek, A. and De Troyer, A., Physica **16** (1950) 329.
- 42) Rietveld, A. O. and Van Itterbeek, A., Physica **22** (1956) 785; Commun. No. 304e.
- 43) Grew, K. E., Johnson, F. A. and Neal, W. E. J., Proc.roy.Soc. A **224** (1954) 513.
- 44) Rietveld, A. O., Van Itterbeek, A. and Velds, C. A., Physica **25** (1959) 205; Commun. No. 314b.
- 45) De Troyer, A., Van Itterbeek, A. and

- Vanden Berg, G. J., *Physica* **16** (1950) 669; *Commun. No. 282b*.
- 46) Clusius, K. und Dickel, G., *Naturwissenschaften* **26** (1938) 546.
- 47) Van Ee, H., Van Itterbeek, A. and Beenakker, J. J. M., *Annexe 1958-1 au Bulletin de l' I.I.F.*, pg. 275.

STELLINGEN

J. O. Kistveld

I

De wijze waarop Kestin en Leidenfrost de intermoleculaire wisselwerking volgens Lennard-Jones vergelijken met de experimentele gegevens over de viscositeit van helium, is onbevredigend.

K e s t i n, J. and L e i d e n f r o s t, W., Physica 25 (1959) 537

II

Het is te betreuren dat Schwirzke bij zijn experimenten met versnelde H-atomen in waterstofgas, ter bepaling van de doorsneden voor verlies van een electron door H resp. H₂, geen rekening heeft gehouden met de vorming van H⁻-ionen. Uit bekende gegevens is in te zien, dat hiervoor gecorrigeerd dient te worden.

S c h w i r z k e, F., Zeitschr. für Physik 157 (1960) 510
A l l i s o n, S. K., Rev. Modern Physics 30 (1958) 1137

III

De manier waarop de continuïteit van een integraal met een parameter in de integrand door Czuber wordt behandeld, is niet correct.

C z u b e r, E. Vorlesungen über Differential und Integralrechnung, dl. II, 2e druk, par. 275, (1906)

IV

Het principe van de draaidemagnetisatie kan ook worden toegepast op magnetische momenten van atoomkernen.

V

De compressibiliteitsmetingen van Wiebe en Gaddy van H₂-N₂ mengsels zijn niet geschikt voor een goede bepaling van de mengwarmte.

W i e b e, R. and G a d d y, V. L., J. Am. chem. Soc. (JACS), 60 (1938) 2300

VI

De wijze waarop Sugawara de meetresultaten aangaande de "shift" van de kernresonantielijnen in antiferromagnetisch cobaltchloride heeft bewerkt, is onduidelijk en op enkele punten onjuist.

S u g a w a r a, T., J. Phys. Soc. Japan 14
(1959) 1248

VII

Tegen de voorschriften omtrent de militaire groet, zoals deze voorkomen in het Exercitiereglement, zijn bezwaren van wiskundige aard in te brengen, aangezien zij van de ongewaardeerde militaire eisen, dat hij een driehoek zal vormen met vier lineaire gegevens. Dit zal slechts mogelijk zijn, wanneer de anatomische afmetingen een bepaalde verhouding hebben.

VIII

De suggestie van Bijl e.a., om moleculair verbindingen, gevormd uit phenyleendiamines en gehalogeneerde chinonen op te vatten als biradicalen, is aanvechtbaar voor de complexen met een klein percentage paramagnetische moleculen.

B i j l, D., K a i n e r, H. and R o s e -
I n n e s, A. C., J. chem. Phys. 30 (1959)
765

IX

De relaxatietijden, gevonden door Finn e.a. in een éénkristal van ceriummagnesiumnitraat zijn boven ongeveer 2°K op een andere wijze van de temperatuur afhankelijk dan daar beneden. Zeer waarschijnlijk is dit te wijten aan warmtegeleidingseffecten binnen het kristal rooster.

F i n n, C. B. P., O r b a c h, R. and
W o l f, W. P., VIIth International Con-
ference on Low Temperature Physics, Toronto,
1960

X

Het profijt, dat de nieuwe didactiek van het natuurkunde-onderwijs zou kunnen afwerpen voor het onderwijs op de Lagere School, komt niet voldoende tot uitdrukking, omdat de nieuwe kweekschool niet toekomt aan het bijbrengen van de nodige kennis, die deze nieuwe didactiek onderstelt.

De wetenschappelijke theorieën omtrent het ontstaan en de ontwikkeling van de aarde berusten op fysische wetten. De wording van de aarde uit niets in Bijbelse zin was een wonder en onttrekt zich aan elke fysische redenering. Het is derhalve onjuist om op grond van deze wetenschappelijke theorieën het Bijbelse scheppingsverhaal af te wijzen, afgezien nog van de onzekerheden, die in wetenschappelijk opzicht aan deze theorieën kleven.

117

... ..

... ..

118

... ..

... ..

119

... ..

... ..

120

... ..

